

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2020.03.003

内蒙古额济纳旗内乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩中锆石的特征及其指示意义

刘基^{1,2,3}, 王丕军^{2,3}, 薄海军²

(1. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710000; 2. 中国地质调查局呼和浩特自然资源综合调查中心, 内蒙古 呼和浩特 010010; 3. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:低氧逸度和高岩浆水含量是中酸性岩浆内 W 元素富集成矿的关键因素。乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩体地处中亚造山带中段北山造山带。近几年,发现微弱的钨矿化,该地区是否具有钨矿的成矿潜力亟需进一步的分析研究。笔者对黑云母二长花岗斑岩中岩浆锆石开展年代学、矿物地球化学的研究,并搜集前人主微量元素的数据共同探讨岩浆结晶温度、氧逸度,最终厘定岩浆内 W 元素的成矿潜力。结果显示,黑云母二长花岗斑岩体具有较高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} (均值为 98.15)、 Ce_N/Ce_{N^*} (均值为 111.55)、 Eu_N/Eu_{N^*} (均值为 0.50)、 Ce/Nd (均值为 54.89) 值,暗示岩体具有较高的氧逸度($\lg(fO_2) = -12.03$; $\Delta FMQ + 4.53$)。而黑云母二长花岗斑岩具无角闪石斑晶、低的 Sr/Y 值(18.31~38.05)和(La/Yb)_N 值(13.59~18.71)及明显 Eu 负异常($Eu_N/Eu_{N^*} = 0.74 \sim 0.86$)特征,表明黑云母二长花岗斑岩体在岩浆结晶早期贫水($w(H_2O) < 4\%$)。以上分析显示黑云母二长花岗斑岩体具有高氧逸度、低含水量的特征,故认为乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩体不具有形成大规模钨矿床的潜力。

关键词:黑云母二长花岗斑岩; 锆石; 氧逸度; 岩浆水含量; 额济纳旗乔伦恩格次

中图分类号:P588.121

文献标志码:A

文章编号:1009-6248(2020)03-0041-15

Characteristics and Implications of Zircon in Qiaolun'en'geci Biotite Monzogranite Porphyry in Ejina County, Inner Mongolia

LIU Ji^{1,2,3}, WANG Peijun^{2,3}, BO Haijun²

(1. Xi'an Mineral Resources Survey Center of China Geological Survey, Xi'an, 710000, Shaanxi, China; 2. Hahhot Natural Resources Comprehensive Survey Center of China Geological Survey, Huhehaote 010010, Inner Mongolia, China; 3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Low oxygen fugacity (fO_2) and high magmatic water content are the key factors for tungsten (W) enrichment and mineralization. Qiaolun'en'geci biotite monzogranite porphyry is located in the Beishan orogenic belt of Central Asian Orogenic Belt. Weak mineralization of tungsten (W) has been found recently. Whether this area has the potential of W mineralization is

收稿日期:2019-11-04;修回日期:2020-04-03

基金项目:武警黄金指挥部“内蒙古自治区额济纳旗呼仍巴斯克等 4 幅 1:5 万区域地质矿产调查”项目(DD2016007802)联合资助

作者简介:刘基(1992-),男,硕士,工程师,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail:liuji@qq.com

worthy of further research. This paper studied zircon in biotite monzogranite porphyry from aspects of chronology and mineral geochemistry and discussed the magma crystallization temperature, oxygen fugacity. The authors hold that there is the tungsten mineralization potential in magma. The data show that Biotite monzogranite porphyry have a high ratio of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (averaging 98.15), $\text{Ce}_N/\text{Ce}_{N^*}$ (averaging 111.55), $\text{Eu}_N/\text{Eu}_{N^*}$ (averaging 0.50) and Ce/Nd (averaging 54.89), indicating a high $f\text{O}_2$ ($\lg(f\text{O}_2) = -12.03$; $\Delta\text{FMQ} + 4.53$). Furthermore biotite monzogranite porphyry has no amphibolite and low Sr/Y (18.31~38.05) and $[\text{La}/\text{Yb}]_N$ (13.59~18.71), and a strong negative Eu anomaly ($\text{Eu}_N/\text{Eu}_{N^*} = 0.74 \sim 0.86$), which indicates that it was water-poor in the early magmatic crystallization ($w(\text{H}_2\text{O}) < 4\%$). According to the analysis above, Biotite monzogranite porphyry in Qiaolun'en'geci has the characteristics of high Oxygen fugacity and low water content. Thus, it has no much potential to form a large-scale tungsten (W) deposit.

Keywords: Biotite monzogranite porphyry; zircon; oxygen fugacity; magmatic water content; Qiaolun'en'geci in Ejina County

富水(RICHARDS, 2011, ROBB, 2005)和具有低氧逸度(李惠萍等, 2013; 韩丽, 2016, 潘大鹏等, 2017)是中酸性岩浆中钨富集成矿的关键。当熔体中岩浆水含量大于岩浆中水的溶解度时可使得熔体中的水发生流体出溶(张德会等, 2001), 故而在岩浆演化早期, 高岩浆水含量有利于流体较早的达到水饱和所需的岩浆水含量, 进而较早发生流体出溶(ROBB, 2005, 张德会, 2015)。而氧逸度会影响硅酸盐熔体中钨的赋存状态、溶解度(CANDELA, et al., 1990)和岩浆中 W 金属元素迁移到成矿流体中的能力(ZHANG, et al., 2016)。在相对还原的条件下, W 元素不仅具有高度溶解, 还表现为亲 Fe 性, 从而有利于 W 在熔体和流体间的分配(韩丽, 2016)。并且岩浆的氧逸度越低, W 元素在金属相中的富集程度也越高(SYLVESTER, 1998)。前人研究显示, 斑岩中角闪石斑晶发育、高 Sr/Y 值(>40)和 $[\text{La}/\text{Yb}]_N$ 值(>20)、无明显 Eu 负异常可以指示岩浆具有较高的岩浆水含量(ROBB, 2005; RICHARDS, 2011, 2015; LOUCKS, 2014; 鲍新尚等, 2016)。锆石在中酸性岩浆中广泛存在, 其抗风化能力较强, 且具有较高的结晶温度(650~1 000°C), 锆石能记录原始岩浆的岩浆组分。锆石中稀土元素和微量元素对岩浆源区性质和岩浆形成过程具有非常重要的指示作用(李壮等, 2015), 且锆石微量元素估算的 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_{N^*}$ 、 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_{N^*}$ 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 Ce/Nd 值和 ΔFMQ 可以反映岩浆的氧化还原状态(TRAIL, 2012; SUN, et al., 2004; MENG,

et al., 2018; SHU, et al., 2019)。

内蒙古额济纳地区位于中亚造山带中段北山造山带, 中三叠世形成了乔伦恩格次地区的花岗岩, 包含二长花岗岩、黑云母二长花岗斑岩和正长花岗岩 3 种岩相。前人针对乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩(样品标号为 Tw3a)开展了年代学、岩相学和地球化学的研究, 结果显示黑云母二长花岗斑岩成岩年龄为(236.8±2.1)Ma(王丕军, 2018); 成矿的钨、铅、锌等金属直接来源于岩浆或岩浆期后热液, 与岩体同源(杨富林等, 2015)。1:10000 化探扫描面(编号 AS2)在黑云母二长花岗斑岩体内发现钨矿化(W 异常的峰值为 26.27×10^{-6}), 可能是寻找钨等多金属矿产较为有利的地段(杨富林等, 2015)。该地区是否具有钨矿的成矿潜力, 亟需进一步的研究。为此, 笔者对乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩中的锆石进行了矿物地球化学的分析, 厥定锆石结晶时岩浆的温度和氧逸度, 并搜集前人全岩地球化学数据, 分析了岩浆含水性和岩浆结晶分异的程度, 最终评估黑云母二长花岗斑岩的钨矿成矿潜力。本研究对揭示钨的成矿机制也具有重要的指示意义。

1 区域地质

中亚造山带地处华北板块、塔里木板块、及西伯利亚板块结合部位(徐备等, 1997; 周海等, 2018)。位于中亚造山带中段的天山-北山造山带, 毗邻敦煌陆块和阿拉善陆块(图 1a)(龚全胜等, 2003), 地理上位

于甘肃、内蒙、新疆三省交界位置。研究区位于天山-北山造山带的北部,在大地构造单元上隶属于北山弧盆系中的圆包山岩浆弧(潘桂堂等,2016;王丕军,2018)。研究区出露的地层从老到新依次为下奥陶统罗雅楚山组碎屑岩及火山岩、下泥盆统雀儿山组碎屑岩夹火山岩、下白垩统巴音戈壁组泥岩和灰岩,以及新生代第四系(图1b)。研究区出露的侵入岩包括早石炭世闪长岩、石英闪长岩和二长花岗斑岩,晚石炭世闪长岩,中三叠世黑云母二长花岗斑岩和正长斑岩。其中在乔伦恩格次花岗岩体西侧出露的晚石炭世闪长岩出露面积约为32 km²。该岩体受后期乔伦恩格次花岗岩体侵位的影响,其出露形态不规则(图

1b)。而位于乔伦恩格次花岗岩体南侧的中三叠世正长斑岩(图1b),侵入到斑状黑云母花岗岩体中,两者接触边界清晰。正长斑岩体内部见大量灰绿色早石炭世石英闪长岩及地层捕掳体。中三叠世黑云母二长花岗斑岩是乔伦恩格次岩体中主要的岩石类型之一,出露面积约为150 km²,王丕军(2018)获得该岩体的锆石U-Pb年龄为(236±2.1)Ma(MSWD=1.7)。乔伦恩格次花岗岩体中部分岩石的人工重砂样品有较多白钨矿以及微量元素中有钨存在(杨富林等,2018),同时在黑云母二长花岗岩体中见到钨矿化。目前,已发现有乔伦恩格次钨矿点,主要的矿化有白钨矿、钨锰矿等(王丕军,2018)。

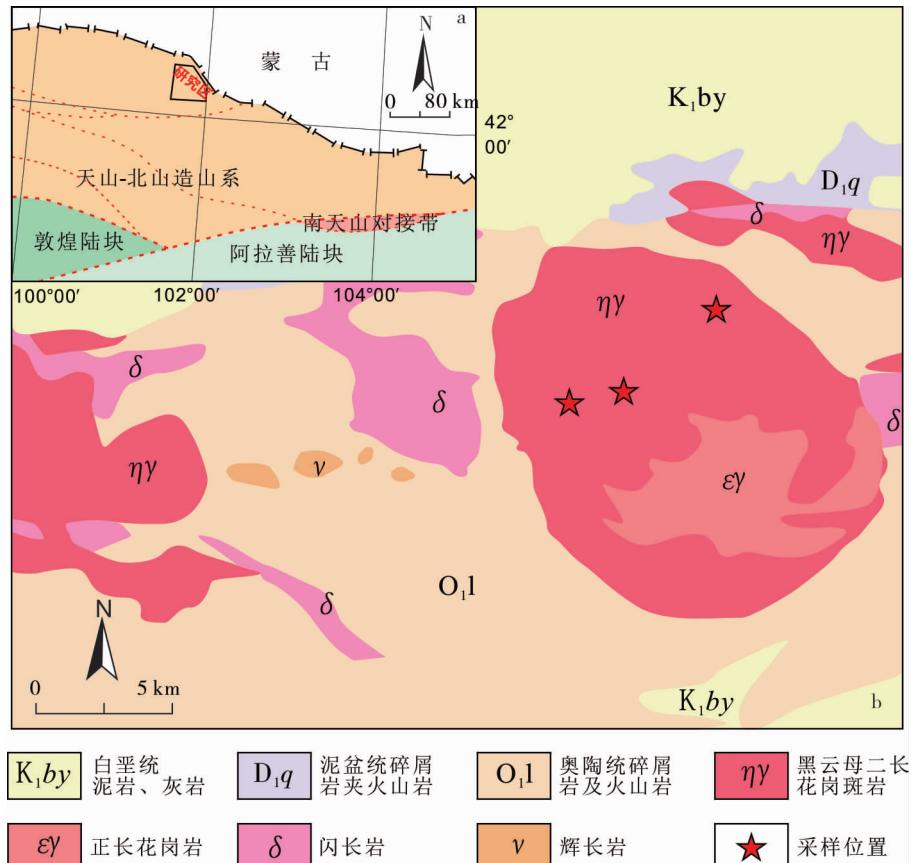


图1 a 研究区大地构造位置简图(据潘桂堂,2016)和 b 研究区地质图(据1:20万索果淖幅区测报告及呼仍巴斯克地区1:5万区域地质调查报告改编)

Fig. 1 (a) sketch location map and (b) geological map of the study area

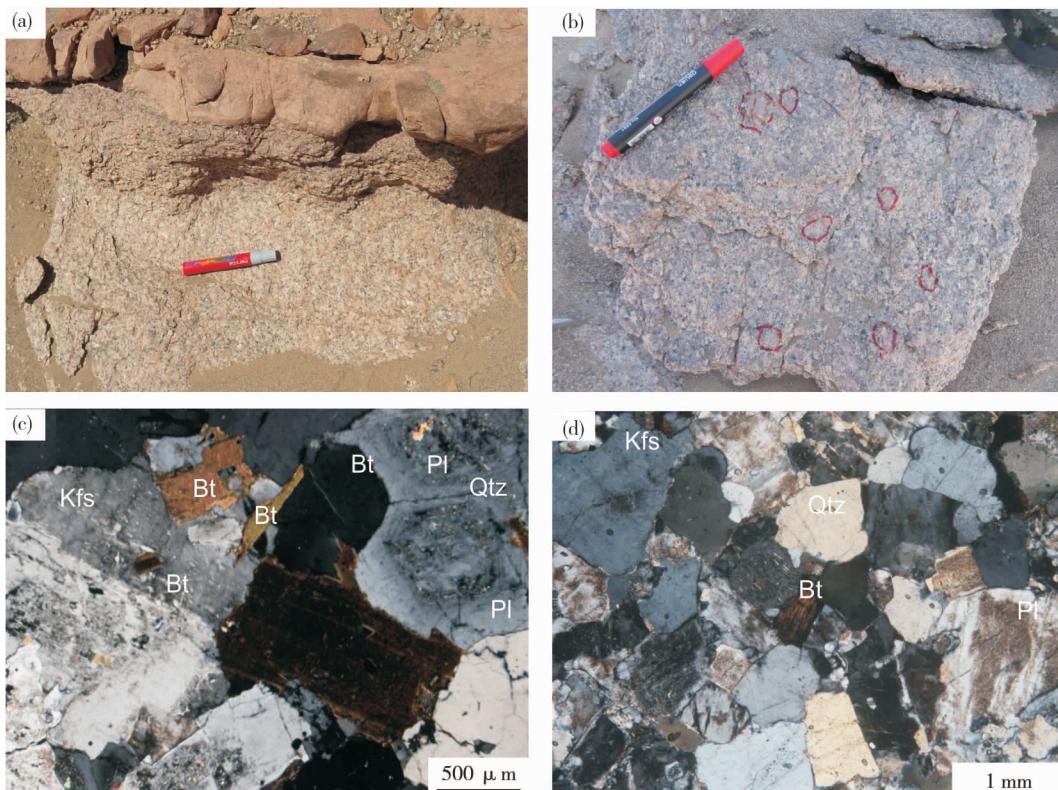
2 黑云母二长花岗斑岩

黑云母二长花岗斑岩是乔伦恩格次岩体中主要的岩石类型之一(图2a)。岩石新鲜面呈浅肉红色,

斑状结构,块状构造(图2b)。斑晶包括自形钾长石(40%)、半自形板状斜长石(30%)、他形石英(20%)和零星分布的片状黑云母(10%)。钾长石斑晶粒度一般为2~5 mm,晶体内部嵌有少量黑云母(图2c);斜长石斑晶粒度一般为2~5 mm,少数粒度为

0.5~2 mm, 局部隐约可见环带结构(图 2c、图 2d); 石英粒度一般为 2~5 mm, 少数粒度为 0.5~2 mm, 杂乱分布, 可见波状消光; 黑云母粒度一般为

0.2~2 mm, 少数粒度为 2~2.5 mm, 在薄片中多色性很明显。基质为斜长石、钾长石和石英, 粒度为 10~20 μm 。



Kfs. 钾长石; Pl. 斜长石; Bt. 黑云母; Qtz. 石英

图 2 黑云母二长花岗斑岩的野外及镜下显微照片

Fig. 2 Field and microscopic photographs of biotite monzogranite porphyry

3 分析方法与结果

3.1 样品与测试分析

用常规的重选和磁选方法, 从 2 kg 较为新鲜的黑云母二长花岗斑岩(Tw3a、Tw3606、Tw3c)粉末样品中挑选出锆石单矿物颗粒, 并用环氧树脂将锆石粘制成样品靶。结合光学显微镜和扫描电子显微镜进行透、反射照相和阴极发光(CL)。选择震荡环带较为发育并且无裂隙包体的部位, 在西安地质调查中心同位素实验室完成锆石微量元素含量测试。激光剥蚀系统为 GeoLasPro 型紫外激光剥蚀系统, ICP-MS 为 Agilent7700X 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS), 激光束斑的直径为 35 μm , 频率为 10 Hz, 能量密度约为

2.5 J/cm²。激光剥蚀过程中采用氦气作为载气。锆石原位微量元素含量利用 SRM 610 参考玻璃作为外标、Si 作为内标的方法进行定量计算(LIU, et al., 2008)。

3.2 锆石微量元素特征

锆石中可能含有独居石、磷灰石、榍石等含REE 的矿物, 这些以包裹体形式存在的矿物会影响锆石中 REE 含量(ZOU, et al., 2019)。因此, 笔者选择 La 含量小于 1×10^{-6} 和 Pr 含量小于 0.30×10^{-6} (LU, et al., 2016; BAO, et al., 2020) 的锆石开展数据分析, 以此提高分析结果的可靠性。

黑云母二长花岗斑岩中锆石具有明显的环带, 明显的 HREE 富集和 LREE 的亏损($\text{LREE/HREE} = 0.04 \sim 0.42$), 较高的稀土总量($250 \times 10^{-6} \sim 951 \times 10^{-6}$), 明显的 Ce 正异常($\text{Ce}_N/\text{Ce}_{N^*} = 33.87 \sim$

337.99)(图3c)、Eu的负异常($\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^* = 0.02 \sim 1.16$)(图3c),表现为岩浆锆石的特征。同时,锆石的U、Th含量分别为 $150.12 \times 10^{-6} \sim 813.00 \times 10^{-6}$ 和 $66.18 \times 10^{-6} \sim 576.33 \times 10^{-6}$,相应的Th/U值为0.37~1.02,均大于0.4(图3d),与典型的岩浆锆石的特征也相吻合。

锆石晶体中Ti易与 Zr^{4+} 、 Si^{4+} 呈类质同象的形式存在,且锆石结晶温度对Ti含量及元素置换具有一定的制约(WATSON, et al., 2006, SHEN, et

al., 2015),因此,笔者利用锆石中的Ti计算锆石饱和温度($\lg(T_i) = 6.01 \pm 0.03 - (5080 \pm 30)/T(\text{K}) - \lg[a(\text{SiO}_2)] + \lg[a(\text{TiO}_2)]$ (FERRY, et al., 2007),其中a(SiO_2)和a(TiO_2)分别为1和0.6(SHU, et al., 2019)。黑云母二长花岗斑岩中锆石的Ti含量为 $1.55 \times 10^{-6} \sim 2.106 \times 10^{-6}$ (表1)。由此计算的黑云母二长花岗斑岩中锆石饱和温度为906~1152 K(均值998 K),对应为633~879°C(均值为725°C)。

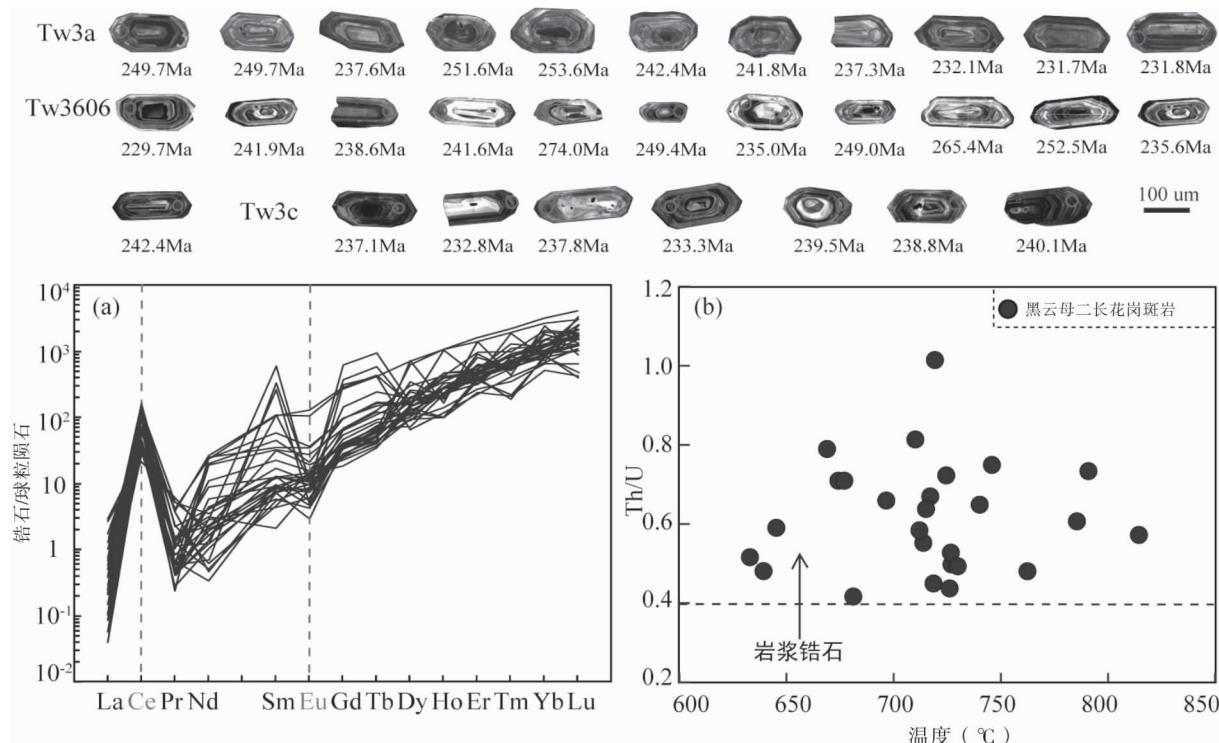


图3 黑云母二长花岗斑岩样品的锆石微量元素特征图(球粒陨石标准化据 MCDONOUGH, et al., 1995)

Fig. 3 Zircon trace elements of biotite monzogranite porphyry

4 讨论

4.1 岩体氧化状态

锆石结晶温度高(>650°C),且其微量元素组分不易受到风化作用的影响,故能较好地保存岩浆早期的物理化学特征(BALLARD, et al., 2002)。因此,笔者利用锆石原位微量元素来测定黑云母二长花岗斑岩体的氧逸度。

Ce为变价元素,与 Zr^{4+} 离子半径相当的 Ce^{4+} 容易取代锆石中的 Zr^{4+} 进入锆石,而 Ce^{3+} 不易进入

锆石晶格,这意味着 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 对氧逸度的变化很敏感,可以真实反映锆石结晶时岩浆的氧化还原状态。依据TRAIL, et al. (2012)提出来计算岩浆熔体氧逸度的经验公式,计算得出黑云母二长花岗斑岩体的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 为17.67~205.82(图4a),平均值为98.15。

除此之外,利用岩浆锆石 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_N^*$ 和锆石结晶温度共同计算出二长花岗斑岩体的 $\lg(f\text{O}_2)$ 和 ΔFMQ (基于铁橄榄石-磁铁矿-石英氧化曲线)分别为-17.03~-5.59(均值为-12.03)、+1.59~+8.85(均值为+4.53)(图4b、图4c)。

表 1 乔仑恩格次黑云母二长花岗斑岩中锆石微量元素(10^{-6})及相关参数表
Tab. 1 Zircon trace element data (10^{-6}) from the biotite monzogranite porphyry in Qiaolunengci

样品	Tw3a-1	Tw3a-2	Tw3a-3	Tw3a-4	Tw3a-5	Tw3a-6	Tw3a-7	Tw3a-8	Tw3a-9	Tw3a-10	Tw3a-11	Tw3606-1	Tw3606-2	Tw3606-3	Tw3606-4
Ti	11.89	2.87	2.47	4.86	4.11	1.69	1.82	2.74	2.63	1.55	8.96	4.22	5.58	6.00	4.39
La	0.18	0.06	0.01	0.40	0.05	0.03	0.05	0.01	0.02	0.09	0.11	0.06	0.10	0.14	0.12
Ce	51.91	23.84	26.97	27.29	17.91	25.41	38.47	25.94	22.36	27.51	53.70	26.94	38.44	43.74	70.98
Pr	0.03	0.03	0.04	0.06	0.08	0.04	0.10	0.14	0.06	0.05	0.10	0.12	0.14	0.06	0.35
Nd	14.15	0.46	2.61	1.99	0.99	0.55	1.92	1.41	0.15	0.86	4.92	4.09	1.08	11.06	0.22
Sm	5.08	1.32	1.33	1.76	1.41	1.07	2.49	0.31	1.06	1.24	3.28	1.89	1.35	8.81	1.23
Eu	2.75	0.44	0.73	0.71	0.26	0.54	0.61	0.46	0.16	0.41	0.87	0.83	0.46	2.08	0.81
Gd	17.61	7.79	7.99	10.64	7.30	6.91	9.10	5.24	6.95	6.53	13.36	7.73	12.90	19.21	3.76
Tb	5.54	2.48	2.50	3.30	1.81	2.18	3.01	1.95	2.67	1.91	4.59	2.20	4.07	6.24	1.29
Dy	30.05	17.66	42.60	28.18	35.24	24.84	21.55	49.61	26.79	30.98	73.32	60.97	47.61	41.12	34.67
Ho	24.10	12.18	11.59	15.41	12.16	12.78	14.94	10.38	15.23	11.87	22.97	10.61	26.14	22.03	5.62
Er	57.13	51.05	73.82	63.24	62.29	49.82	55.35	99.42	60.80	69.33	152.34	132.35	87.02	75.17	65.05
Tm	29.03	13.32	13.30	16.35	15.34	19.75	17.92	14.79	17.78	15.57	23.82	14.22	32.57	21.72	4.76
Yb	130.21	151.42	143.42	160.53	145.98	117.28	153.58	238.80	166.94	189.22	332.96	324.42	196.31	174.39	145.19
Lu	65.04	24.73	29.51	30.16	37.06	59.37	45.69	36.40	42.13	40.68	45.52	45.00	77.07	44.22	9.99
Zr	205.521	185.338	183.629	195.872	202.026	189.989	202.118	220.362	217.457	212.966	236.050	234.522	216.457	202.279	218.608
Hf	9.385	8.608	8.061	8.298	7.689	8.150	8.813	9.508	9.908	9.862	9.802	10.719	10.067	9.220	9.642
²³⁸ U	240.73	303.88	337.15	264.67	203.26	288.88	409.38	346.71	573.79	411.76	394.23	536.47	455.02	427.06	277.38
²³² Th	137.74	128.19	264.90	138.02	118.67	140.09	243.26	246.23	409.93	215.46	238.98	295.11	298.11	319.40	185.78
²⁰⁴ Pb	9.79	9.94	29.31	19.61	15.85	11.18	10.68	8.92	10.59	6.49	7.58	10.28	14.29	25.99	7.78
²⁰⁶ Pb	39.30	49.75	53.11	43.72	34.57	46.31	64.77	51.62	85.17	62.27	58.17	79.88	71.43	66.20	43.39
²⁰⁷ Pb	5.79	2.16	3.18	3.01	2.32	5.35	6.79	3.67	2.51	4.92	3.97	6.27	4.78	16.98	7.00
²⁰⁸ Pb	8.59	3.77	4.96	7.56	3.80	7.00	12.34	6.06	2.94	8.65	6.39	8.56	6.38	21.46	0.51
检测线															
Ti	<0.00	<0.00	<0.00	1.05	1.59	2.43	0.92	1.28	1.55	0.73	1.20	<0.00	0.99	1.10	1.61

续表1

样号	Tw3a-1	Tw3a-2	Tw3a-3	Tw3a-4	Tw3a-5	Tw3a-6	Tw3a-7	Tw3a-8	Tw3a-9	Tw3a-10	Tw3a-11	Tw3606-1	Tw3606-2	Tw3606-3	Tw3606-4
La	<0.00	<0.00	<0.00	0.05	0.05	0.03	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.03
Ce	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.02	<0.00	<0.00
Pr	0.03	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Nd	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Sm	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.21	0.31	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Eu	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	0.11	<0.00	<0.00	<0.00	0.04	0.04	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Gd	0.19	0.20	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.24	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Tb	0.04	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Dy	0.12	0.17	<0.00	<0.00	<0.00	0.12	<0.00	<0.00	<0.00	0.08	0.08	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Ho	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	0.03	0.02	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Er	<0.00	<0.00	0.12	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	0.06	<0.00	0.06	<0.00	<0.00
Tm	<0.00	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	0.02	<0.00	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Yb	<0.00	<0.00	<0.00	0.24	0.18	0.18	<0.00	<0.00	<0.00	0.17	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Lu	<0.00	<0.00	0.25	0.20	<0.00	<0.00	0.25	0.30	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Zr	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	<0.00	0.02	<0.00	0.07	0.13	<0.00	0.14
Hf	<0.00	<0.00	0.07	<0.00	<0.00	0.11	0.06	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.08	0.05	<0.00	<0.00
238U	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
232Th	0.03	<0.00	0.03	<0.00	0.06	0.03	<0.00	<0.00	0.02	<0.00	<0.00	0.02	0.02	<0.00	0.06
204Pb	9.79	9.94	8.32	8.17	9.32	11.18	10.68	8.92	6.77	6.49	5.93	5.33	5.14	6.05	7.78
206Pb	0.12	0.09	0.08	0.10	0.12	0.07	0.09	0.11	0.05	0.06	0.09	0.07	0.07	0.09	0.09
207Pb	0.10	0.13	0.11	0.12	0.11	0.10	0.11	0.09	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.09	0.12
208Pb	<0.00	0.07	0.04	0.05	0.04	0.07	<0.00	0.05	0.05	<0.00	0.02	0.03	<0.00	0.06	0.05
分析结果															
年龄	249.7	249.7	237.6	251.6	253.6	242.4	241.8	237.3	232.1	231.7	231.8	229.7	241.9	238.6	240.6
ΣREE	433	307	356	360	338	321	365	485	363	396	732	631	525	470	344
Th/U	0.57	0.42	0.79	0.52	0.58	0.48	0.59	0.71	0.71	0.52	0.61	0.55	0.66	0.75	0.67

续表1

样品	T _{w3a-1}	T _{w3a-2}	T _{w3a-3}	T _{w3a-4}	T _{w3a-5}	T _{w3a-6}	T _{w3a-7}	T _{w3a-8}	T _{w3a-9}	T _{w3a-10}	T _{w3a-11}	T _{w3606-1}	T _{w3606-2}	T _{w3606-3}	T _{w3606-4}	
Ce/Nd	3.67	51.38	10.33	13.71	18.09	46.28	20.04	18.40	147.11	31.99	10.91	6.59	35.59	3.95	330.14	
LREE/ HREE	0.21	0.09	0.10	0.10	0.07	0.09	0.14	0.06	0.07	0.08	0.09	0.06	0.09	0.16	0.27	
T _{Zr-Ti} (K)	1 087	954	942	999	985	912	918	950	947	906	1 058	987	1 012	1 019	990	
T _{Zr-Ti} (℃)	814	681	669	726	712	639	645	677	674	633	785	714	739	746	717	
lg(f _{O2})	-5.59	-12.73	-10.40	-14.86	-13.95	-14.79	-15.28	-13.08	-13.05	-17.03	-8.09	-13.27	-11.94	-10.04	-12.87	
10 ⁴ /TK	9.20	10.48	10.62	10.01	10.16	10.96	10.89	10.52	10.56	11.04	9.45	10.13	9.88	9.81	10.10	
δC _e	169.22	150.49	337.99	44.09	69.30	169.17	135.11	145.39	154.36	103.85	124.30	80.43	80.72	122.34	85.04	
δE _{Eu}	0.89	0.42	0.68	0.50	0.25	0.61	0.39	1.10	0.18	0.44	0.40	0.66	0.34	0.49	1.16	
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	55.21	121.85	159.47	35.76	65.50	146.67	99.46	150.93	205.82	97.49	79.50	56.06	91.32	42.52	142.64	
△FMQ	8.85	4.91	7.58	1.59	2.88	4.05	3.39	4.67	4.79	2.01	6.99	3.50	4.20	5.94	3.81	
样品	T _{w3606}	T _{w3c-1}	T _{w3c-2}	T _{w3c-3}	T _{w3c-4}	T _{w3c-5}	T _{w3c-6}	T _{w3c-7}								
	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11	-12	-12							
Ti	4.00	4.89	4.25	4.73	4.78	4.98	4.49	9.49	7.09	3.82	21.06	17.60	4.42	4.88	3.47	
La	0.18	0.16	0.14	0.02	0.18	0.24	0.07	0.17	0.07	0.04	0.37	0.17	0.06	0.08	0.16	
Ce	96.90	97.42	27.23	23.88	71.51	57.43	80.22	44.16	20.70	18.75	20.80	18.89	20.06	26.99	38.29	
Pr	0.21	0.12	0.04	0.12	0.22	0.13	0.50	0.39	0.06	0.04	0.04	0.11	0.09	0.06	0.04	
Nd	1.89	9.22	8.78	0.24	0.29	1.31	0.95	10.90	0.33	0.66	1.39	0.58	0.14	0.78	1.06	
Sr	1.93	6.82	4.91	0.83	0.69	0.66	0.88	16.05	51.15	16.84	91.85	40.30	0.11	1.98	4.87	
Eu	0.31	1.21	1.58	0.50	0.86	0.35	0.24	7.38	0.66	0.63	0.58	0.28	0.21	0.56	1.12	
Gd	7.71	19.47	13.66	6.81	4.60	7.11	5.74	57.78	76.90	29.78	128.33	64.62	4.40	5.44	7.13	
Tb	2.23	6.04	4.45	2.17	1.37	1.64	1.69	16.06	22.06	9.18	35.49	15.57	1.17	1.52	2.46	
Dy	64.81	39.26	27.12	86.76	23.47	23.59	181.08	39.83	36.93	49.14	43.02	16.68	17.03	37.08	160.39	
Ho	13.05	23.21	18.26	11.26	5.59	7.88	9.20	58.08	16.34	19.77	15.50	6.69	8.17	16.23	61.05	
Er	102.52	79.40	60.41	148.75	38.89	43.90	229.76	68.30	91.30	98.42	65.47	37.21	43.05	78.26	268.57	
Tm	14.07	23.09	16.55	12.85	5.29	8.79	10.97	46.95	21.20	20.88	14.67	10.48	9.24	17.93	56.13	

续表1

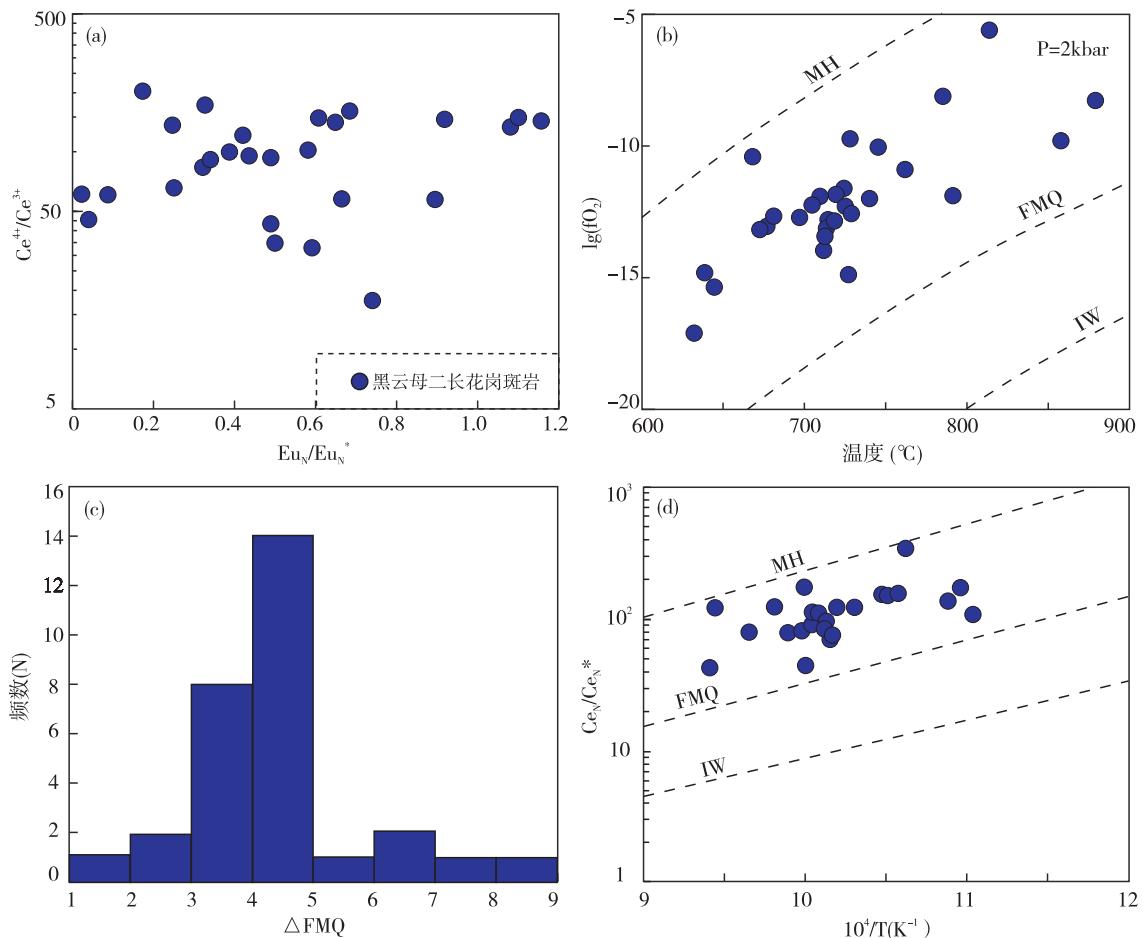
样号	Tw3606 -5	Tw3606 -6	Tw3606 -7	Tw3606 -8	Tw3606 -9	Tw3606 -10	Tw3606 -11	Tw3606 -12	Tw3606 -13	Tw3606 -14	Tw3606 -15	Tw3606 -16	Tw3606 -17		
Yb	214.50	203.43	149.24	301.02	86.62	109.11	407.21	134.02	256.69	220.43	138.73	115.27	122.67	216.93	542.38
Lu	31.67	39.62	32.70	33.58	10.66	16.13	22.20	84.00	54.89	41.13	26.24	28.03	27.51	46.11	104.81
Zr	187.286	182.949	198.679	195.478	159.174	161.357	174.269	170.038	181.620	158.026	169.445	163.943	170.120	188.985	193.439
Hf	7.972	8.535	8.698	8.374	5.507	6.277	5.663	6.527	7.669	6.233	6.426	8.223	7.365	8.460	8.536
238U	407.17	397.12	514.45	801.88	150.12	345.24	255.50	183.88	508.49	277.91	181.70	512.07	564.31	519.92	813.00
232Th	329.78	200.02	329.76	576.33	66.18	168.21	259.63	134.69	243.49	103.46	94.36	193.81	253.19	230.32	536.95
²⁰⁴ Pb	24.40	9.14	9.65	9.04	9.74	33.65	14.75	15.06	23.01	61.33	29.01	49.60	52.37	19.31	
²⁰⁶ Pb	72.73	64.47	78.72	130.21	26.12	57.10	39.37	29.19	79.51	42.66	28.50	78.79	89.17	81.95	128.87
²⁰⁷ Pb	2.90	9.41	6.22	4.48	7.34	1.35	3.21	2.42	7.08	8.13	13.70	10.09	4.34	7.32	5.57
²⁰⁸ Pb	4.16	16.21	7.44	7.89	0.52	1.98	5.15	6.64	11.41	12.12	29.00	13.49	5.14	0.42	8.71
检测线															
Ti	0.98	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	2.49	<0.00	3.64	2.89	5.03	<0.00	<0.00	<0.00	4.17	<0.00
La	<0.00	<0.00	0.03	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Ce	<0.00	<0.00	0.07	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Pr	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Nd	0.32	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.33	<0.00	<0.00	0.58	<0.00	<0.00	<0.00
Sm	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.27	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Eu	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	0.14	<0.00	0.14	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Gd	0.17	<0.00	<0.00	<0.00	0.35	<0.00	<0.00	0.32	<0.00	<0.00	1.05	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Tb	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	<0.00	0.06	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Dy	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.20	<0.00	0.29	0.16	<0.00	<0.00	0.29	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Ho	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.05	<0.00	0.05	<0.00	<0.00	0.14	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Er	0.11	<0.00	<0.00	0.16	<0.00	0.14	<0.00	0.20	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Tm	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.11	0.08	<0.00	<0.00
Yb	<0.00	<0.00	0.16	<0.00	0.32	<0.00	0.27	0.41	0.24	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.68	0.33

续表1

样品	Tw3606 -5	Tw3606 -6	Tw3606 -7	Tw3606 -8	Tw3606 -9	Tw3606 -10	Tw3606 -11	Tw3606 -12	Tw3606 -13	Tw3606 -14	Tw3606 -15	Tw3606 -16	Tw3606 -17	Tw3c-3	Tw3c-4	Tw3c-5	Tw3c-6	Tw3c-7
Lu	<0.00	<0.00	0.04	<0.00	0.05	<0.00	<0.00	0.08	0.09	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Zr	<0.00	0.20	<0.00	0.12	0.22	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00
Hf	0.09	<0.00	<0.00	<0.00	0.30	<0.00	<0.00	0.14	0.22	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.19	0.02
²³⁸ U	0.01	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.04	0.04	0.05	0.09	0.04	0.05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.02	0.05
²³² Th	0.05	<0.00	0.03	0.03	<0.00	0.07	0.08	<0.00	0.04	<0.00	<0.00	0.10	<0.00	<0.00	<0.00	<0.00	0.05	<0.00
²⁰⁴ Pb	7.51	9.14	9.65	9.04	6.68	18.26	14.75	6.29	15.08	17.77	27.93	19.24	19.24	21.66	10.10	10.10	10.10	10.10
²⁰⁶ Pb	0.10	0.09	0.12	0.13	0.21	0.15	0.16	0.23	0.17	0.24	0.33	0.21	0.23	0.24	0.24	0.24	0.12	0.12
²⁰⁷ Pb	0.07	0.08	0.09	0.11	0.23	0.18	0.16	0.14	0.16	0.28	0.33	0.24	0.29	0.30	0.30	0.30	0.14	0.14
²⁰⁸ Pb	0.07	<0.00	0.06	0.09	0.10	0.09	0.09	0.13	0.11	0.17	0.15	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05
分析结果																		
年龄	274.0	249.4	235.0	249.0	265.4	252.5	235.6	242.4	237.1	232.8	237.8	233.3	233.3	239.5	238.8	238.8	240.1	240.1
Σ REE	552	548	365	629	250	278	951	584	619	526	582	355	355	254	450	450	448	448
Th/U	0.81	0.50	0.64	0.72	0.44	0.49	1.02	0.73	0.48	0.37	0.52	0.38	0.45	0.45	0.44	0.44	0.66	0.66
Ce/Nd	51.27	10.57	3.10	101.62	250.03	43.84	84.44	4.05	62.73	28.41	14.96	32.57	32.57	140.28	34.60	34.60	36.12	36.12
LREE/ HREE	0.23	0.27	0.13	0.04	0.42	0.28	0.10	0.16	0.13	0.08	0.25	0.20	0.09	0.09	0.07	0.07	0.04	0.04
T_{Zr-Ti} (K)	982	1 000	987	997	998	1 002	992	1 064	1 035	978	1 152	1 131	991	1 000	970	970	970	970
T_{Zr-Ti} (°C)	709	727	714	724	725	729	719	791	762	705	879	858	718	727	697	697	697	697
$\lg(f_{O_2})$	-11.95	-9.71	-12.78	-11.59	-12.32	-12.52	-11.90	-11.89	-10.87	-12.17	-8.24	-9.79	-13.61	-11.87	-11.87	-11.87	-12.70	-12.70
$10^4/TK$	10.18	10.00	10.13	10.03	10.02	9.98	10.08	9.40	9.66	10.22	8.68	8.84	10.09	10.00	10.00	10.00	10.31	10.31
$\delta^{18}O$	122.20	172.38	90.70	109.10	88.60	79.72	107.20	42.05	79.38	122.25	40.91	33.87	69.22	97.39	119.75	119.75	119.75	119.75
δE_{Eu}	0.25	0.32	0.59	0.64	1.07	0.49	0.33	0.74	0.03	0.09	0.02	0.02	0.91	0.52	0.58	0.58	0.58	0.58
Ce^{3+}/Ce^{3+}	139.29	84.56	33.30	145.00	135.92	93.26	180.25	17.67	44.14	61.55	44.61	61.15	144.77	90.45	99.66	99.66	99.66	99.66
$\Delta FMIQ$	4.94	6.73	3.97	4.93	4.17	3.88	4.73	3.06	4.73	4.83	4.92	3.77	3.05	4.58	4.52	4.52	4.52	4.52

前人研究显示,锆石 Ce_N/Ce_N^* 和 $\lg(fO_2)$ 对温度比较敏感,且与温度呈正相关的关系(TRLAL, et al., 2011)。综合锆石结晶温度、锆石 Ce_N/Ce_N^* 和 \lg

(fO_2) 分别投图,发现黑云母二长花岗斑岩体中的锆石落在 FMQ 和 MH 曲线之间(图 4b、图 4d),进一步说明黑云母二长花岗斑岩具有较高的氧逸度。



MH: magnetite~hematite buffer curve; FMQ: fayalite~magnetite~quartz buffer curve; IW: iron~wustite.

图 4 黑云母二长花岗斑岩的岩浆氧化状态图(a)锆石 Eu 异常 vs. Ce^{4+}/Ce^{3+} 图解;(b)斑岩体 $\lg(fO_2)$ 与锆石结晶温度的图解(据 TRAIL, et al., 2011);(c)锆石微量元素计算 ΔFMQ 分布情况;(d)锆石 Ce 异常 vs.

$10^4/T$ 图解(据 TRAIL, et al., 2011)

Fig. 4 Magmatic oxidation states of biotite monzogranite porphyry estimated by Zircons trace elements(a) Diagram of zircon Eu anomaly vs. Ce^{4+}/Ce^{3+} ; (b) Diagram of zircon $\lg(fO_2)$ vs. Temperature (TRAIL et al., 2011); (c) Diagram of ΔFMQ distribution; (d) Diagram of zircon Ce anomaly vs. $10^4/T$ (TRAIL, et al., 2011)

4.2 岩体含水性

笔者利用王丕军(2018)的全岩主微量元素数据,重新分析了黑云母二长花岗斑岩体的含水性。结果显示黑云母二长花岗斑岩体具有明显的 Eu 负异常的特征(全岩 $Eu_N/Eu_N^* = 0.74 \sim 0.86$) (图 5a)。斜长石的结晶可造成熔体中 Eu 的负异常,而角闪石的存在可导致熔体中 Eu 的相对富集,形成 Eu 的正异常(韩吟文等,2003)。但 SHIMIZU, et al. (2017)提

出高氧逸度也能导致岩浆具有明显的 Eu 正异常。因为在高氧逸度情况下,Eu 以 Eu^{3+} 形式存在,很难替代硅酸盐中的 Ca^{2+} 离子(HANSON, 1980)。相反,在还原环境下,Eu 以 Eu^{2+} 存在易替代相同离子半径的 Ca^{2+} 离子,从而导致熔体中 Eu 亏损而形成明显的 Eu 负异常。黑云母二长花岗斑岩体具有较高的氧逸度,但具有明显的 Eu 负异常的特征,暗示熔体在结晶分异过程中有大量的斜长石的结晶,鲜

有角闪石晶出。

除此之外,黑云母二长花岗斑岩具有较低的 Sr/Y 值(18.31~38.05)和 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值(13.59~18.71)也暗示熔体中无角闪石结晶(图 5b)。只有岩浆水含量大于 4.5%,角闪石才能稳定存在(NANEY, 1983;

LOUCKS, 2014; 鲍新尚等, 2016)。因此,有角闪石晶出可以暗示岩浆水超过 4.5%,但未有角闪石晶出则暗示熔体中岩浆水含量未达到角闪石晶出的条件。综上所述,黑云母二长花岗斑岩体为贫水岩浆(LOUCKS, 2014),岩浆水含量低于 4.5%。

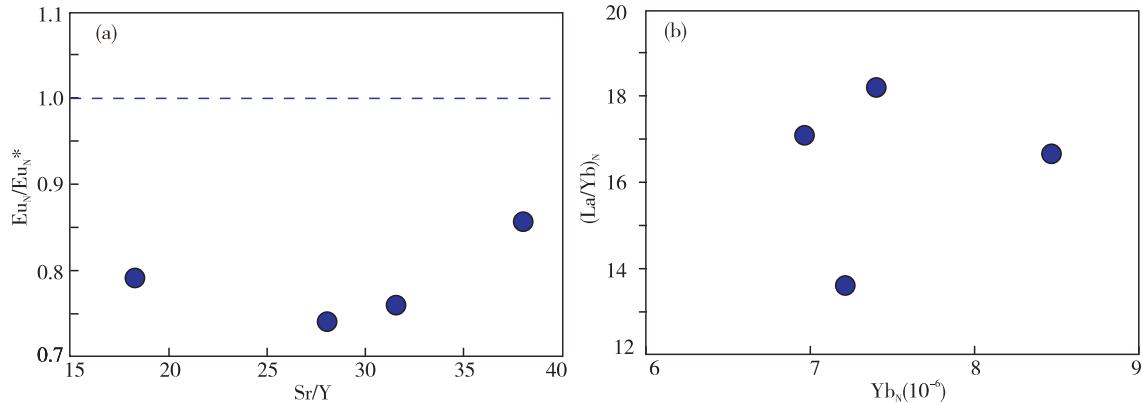


图 5 黑云母二长花岗斑岩体的含水性图(乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩主微量元素数据源自王丕军, 2018)

(a)黑云母二长花岗斑岩的 Sr/Y 值和 Eu 异常值;(b)黑云母二长花岗斑岩的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值图

Fig. 5 The water content of biotite monzogranite porphyry: (a) the Sr/Y ratios, Eu anomaly and (b) $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ ratios of biotite monzogranite porphyry

4.3 岩体成矿潜力

氧逸度主要控制岩浆中的 W 金属元素在熔体中的含量,以及其迁移到成矿流体中的能力(ZHANG, et al., 2016; RICHARDS, 2015; MENG, et al., 2018)。黑云母二长花岗斑岩中锆石的原位微量元素结果表明,黑云母二长花岗斑岩体形成于较高的氧逸度环境。在高氧逸度条件下以 W^{6+} 存在的 W 元素易与氧结合形成牢固的络阴离子 WO_4^{2-} , 导致熔体中亏损 W(LINNEN, et al., 2005)。但如果岩浆的氧逸度较低,W 元素具有较高的溶解度且易进入结晶分异作用晚期的熔体和流体相中,进而富集成矿(SYLVESTER, 1998; ZHANG, et al., 2016; 韩丽, 2016)。因此,乔伦恩格次黑云母二长花岗斑岩体的高氧逸度不利于钨的富集成矿。除此之外,根据 LU 等(2015)提出的利用花岗岩的全岩锆饱和温度(WATSON, et al., 1983),以及 NANEY(1983)实验得出的岩浆中矿物组合稳定的条件,可以有效地限定黑云母二长花岗斑岩体在锆石结晶时流体出溶所需的岩浆水含量大于 8%(LU, et al., 2015; 鲍新尚等, 2016; 沈阳等, 2018)(图 6)。而黑云母二长花岗斑岩具无角闪石斑晶、低的 Sr/Y 值(<40)、 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值(<20)和

明显 Eu 负异常($\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^* = 0.74 \sim 0.86$)的特征,表明黑云母二长花岗斑岩体在岩浆结晶早期贫水($\omega(\text{H}_2\text{O}) < 4.5\%$)。岩浆贫水将导致岩浆很难有成矿流体的出溶,故而很难有大规模的成矿作用发生。综上所述,黑云母二长花岗斑岩体具有高氧逸度、低含水量的特征,不具有形成大规模钨矿床的潜力。

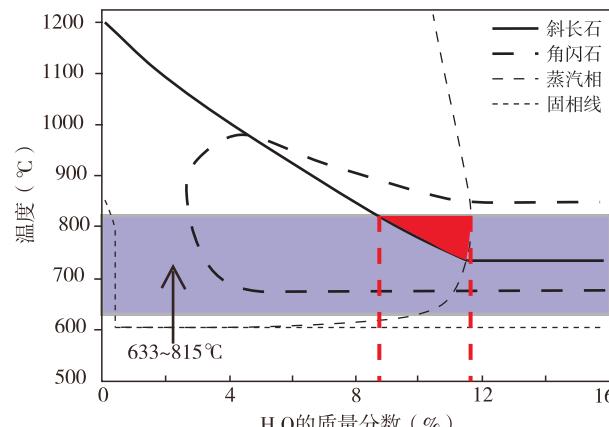


图 6 黑云母二长花岗斑岩 $T\text{-}w(\text{H}_2\text{O})$ 相图(底图据 NANEY, 1983; LU, et al., 2015)

Fig. 6 Temperature vs. $w(\text{H}_2\text{O})$ determined by crystallization experiments on a granite composition at 0.8 GPa

5 结论

(1) 锆石原位微量元素可以估算其寄主岩浆的氧逸度。黑云母二长花岗斑岩中岩浆锆石具有较高的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 值(17.67~205.82,均值为98.15)和 $\text{Ce}_N/\text{Ce}_N^*$ 值(33.87~337.99,均值为111.55),表明黑云母二长花岗斑岩体具有较高的氧逸度(平均 $\lg(f\text{O}_2) = -12.03$, $\Delta\text{FMQ} + 4.53$)。

(2) 黑云母二长花岗斑岩具无角闪石斑晶、明显 Eu 负异常($\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^* = 0.74 \sim 0.86$)和低 Sr/Y 值(18.31~38.05)、(La/Yb)_N值(13.59~18.71)的岩相学及地球化学的特征,表明黑云母二长花岗斑岩体在岩浆结晶早期贫水($w(\text{H}_2\text{O}) < 4.5\%$),未达到锆石结晶时黑云母二长花岗斑岩体出溶流体所需的岩浆水含量(大于8%)。

(3) 在高氧逸度条件下,以 W^{6+} 存在的 W 元素易与氧结合形成牢固的络阴离子 WO_4^{2-} ,导致熔体中亏损 W 。而在贫水条件下,岩浆很难有成矿流体的出溶,故而很难有大规模的成矿作用发生。即具有高氧逸度、低含水量的特征的黑云母二长花岗斑岩体不具有形成大规模钨矿床的潜力。

参考文献(References):

- 鲍新尚,杨立强,和文言. 斑岩型矿床母岩浆中水的来源及其成矿机理[J]. 地球科学与环境学报,2016,38(04):473-482.
- BAO Xinshang, YANG Liqiang, HE Wenyuan. Origin and mineralization mechanism of the water in parent magma of porphyry deposit[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2016,38(04):473-482.
- 杨富林,袁晓鹏,吕海龙. 内蒙古额济纳旗乔伦恩格次西钨矿点预查区地质特征及远景评价[J]. 西部资源,2015,(04):92-94.
- YANG Fulin, YUAN Xiaopeng, LÜ Hailong. Geological characteristics and prospect evaluation of qiolunengexi tungsten deposit in Ejin banner, Inner Mongolia[J]. Western Resources, 2015,(04):92-94.
- 龚全胜,刘明强,梁明宏,等. 北山造山带大地构造相及构造演化[J]. 西北地质,2003,36(01):11-17.
- GONG Quansheng, LIU Mingqiang, LIANG Minghong, et al. The tectonic facies and tectonic evolution of Beishan orogenic belt, Gansu[J]. Northwestern Geology, 2003, 36(01):11-17.
- 李壮,王立强,张忠,等. 西藏邦铺斑岩钼(铜)多金属矿床侵入岩锆石微量元素特征及其地质意义[J]. 地球科学与环境学报,2015,37(06):59-71.
- LI Zhuang, WANG Liqiang, ZHANG Zhong, et al. Zircon trace element characteristics of intrusions in Bangpu porphyry Mo (Cu) polymetallic deposit of Tibet and their geological significance[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2015,37(06):59-71.
- 李惠萍,邹治平. 甘肃野牛滩岩体形成的物理化学环境及隆起-冷却史[J]. 西北地质,2013,46(03):148-155.
- LI Huiping, ZOU Ziping. The physicochemical environment and uplift-cooling history of Yenutanggranodiorite, Su-beicounty, Gansu province[J]. Northwestern Geology, 2013,46(03):148-155.
- 韩丽. 江西大湖塘钨矿花岗岩岩浆-热液演化特征及成矿机制[D]. 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2016:1-94.
- HAN Li. Magmatic-hydrothermal evolution and mineralization mechanism of the Dahutang tungsten granite, Jiangxi Province, South China[D]. University of Chinese Academy of Sciences, 2016:1-94.
- 韩吟文,马振东. 地球化学[M]. 北京:地质出版社,2012, 268-301.
- HAN Yinwen, MA Zhendong. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012,268-301.
- 潘大鹏,王迪,王孝磊. 赣西北大湖塘石门寺钨矿区花岗岩的成因及其对钨矿的指示意义[J]. 中国地质,2017,44 (01):118-135.
- PAN Dapeng, WANG Di, WANG Xiaolei. Petrogenesis of granites in Shimensi in northwestern Jiangxi Province and its implications for tungsten deposits[J]. Geology in China, 2017,44(01):118-135.
- 潘桂棠,陆松年,肖庆辉,等. 中国大地构造阶段划分和演化[J]. 地学前缘,2016,23(6):1-23.
- PAN Guitang, LU Songnian, XIAO Qinghui, et al. Division of tectonic stages and tectonic evolution in China[J]. Earth Science Frontiers, 2016, 23(6):1-23.
- 沈阳,郑远川,马睿,等. 云南马厂箐铜钼矿成矿岩体的角闪石和黑云母矿物学特征及其意义[J]. 矿床地质,2018, 37(4):797-815.

- SHEN Yang, ZHENG Yuanchuan, MA Rui, et al. Mineralogical characteristics of hornblendes and biotites in ore-forming porphyry from Machangqing Cu-Mo deposit in Yunnan Province and their significance[J]. *Mineral deposits*, 2018, 37(04): 797-815.
- 王丕军. 额济纳旗乔伦恩格次花岗岩特征及构造环境研究[D]. 中国地质大学(北京). 2018.
- WANG Pijun. Characteristics and Tectonic Environment of Qiaolunengczi Granite in Ejina County[D]. China University of Geosciences for Master Degree, 2018.
- 徐备,陈斌. 内蒙古北部华北板块与西伯利亚板块之间中古生代造山带的结构及演化[J]. 中国科学(D辑:地球科学),1997(03):227-232.
- XU Bei, CHEN Bin. Structure and evolution of middle Paleozoic orogenic belt between north China plate and Siberian plate in northern Inner Mongolia[J]. *Science in China (Series D)*, 1997(03):227-232.
- 张德会,张文淮,许国建. 岩浆热液出溶和演化对斑岩成矿系统金属成矿的制约[J]. 地学前缘, 2001, (03): 193-202.
- ZHANG Dehai, ZHANG Weihuai, XU Jianguo. 2001. Exsolution and evolution of magmatic hydrothermal fluids and their constraints on the porphyry ore-forming system[J]. *Earth Science Frontiers*, 8(3):193-202.
- 张德会. 成矿作用地球化学[M]. 北京:地质出版社,2015, 12:149-165.
- ZHANG Dehai. Geochemistry of Ore-forming Processes [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015, 12: 149-165 (in Chinese)
- 周海,陈亮,孙勇. 北山造山带南带中元古代副变质岩的锆石 U-Pb 年代学和 Hf 同位素研究——对北山造山带南带前寒武纪物质演化的探索[J]. 地质学报, 2018, 92(05): 928-945.
- ZHOU Hai, CHEN Liang, SUN Yong. Zircon U-Pb chronology and Hf isotope study of the mesoproterozoic metasedimentary rocks: insight into the evolution of Precambrian materials in the south section of Beishan Orogen [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2018, 92(05):928-945.
- BAO Xinshang, YANG Liqiang, GAO Xue, et al. Geochemical discrimination between fertile and barren Eocene potassic porphyries in the Jinshajiang Cu - Au - Mo metallogenic belt, SW China: Implications for petrogenesis and metallogeny[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 116, 103-258.
- BALLARD J R, PALIN, M J, CAMPBELL I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV)/Ce (III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3): 347-364.
- CANDELA P A, BOUTON, S L. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite[J]. *Economic Geology*, 1990, 85(3): 633-640.
- DUBESSY J, RAMBOZ C, NGUYEN-TRUNG C, et al. Physical and chemical controls (fO_2 , T, pH) of the opposite behaviour of U and Sn-W as exemplified by hydrothermal deposits in France and Great-Britain, and solubility data[J]. *Bulletin de Minéralogie*, 1987, 110(2): 261-281.
- HANSON GN. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems[J]. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, 1980, 8(1): 371-406.
- LINNEN R L, CUNNEY M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In *Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits* (eds. R. L. Linnen and I. M. Samson)[J]. Geological Association of Canada, GAC Short Course Notes, 2005, 17: 45-67.
- LOUCKS R R. Distinctive composition of copper-ore-forming arc magmas[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2014, 61(1): 5-16.
- LU Yongjun, LOUCKS R R, FIORENTINI M L, et al. Fluid flux melting generated postcollisional high Sr/Y copper ore-forming water-rich magmas in Tibet[J]. *Geology*, 2015, 43(7): 583-586.
- LU Yongjun, LOUCKS R R, FIORENTINI M L, et al. Zircon compositions as a pathfinder for porphyry Cu±Mo±Au deposits[J]. *Economic Geology*, 2016, 19: 329-347.
- MCDONOUGH W F, SUN S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120: 223-253.
- MENG Xuyang, MAO Jingwen, ZHANG Changqing, et al. Melt recharge, fO_2 -T conditions, and metal fertility of felsic magmas: Zircon trace element chemistry of Cu-Au porphyries in the Sanjiang orogenic belt, southwest China[J]. *Mineralium Deposita*, 2018, 53(5): 649-663.

- NANEY M T. Phase equilibria of rock-forming ferromagnetic silicates in granitic systems[J]. American Journal of Science, 1983, 283(10): 993-1033.
- RICHARDS J P. High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu-Mo-Au deposits: Just add water[J]. Economic Geology, 2011, 106(7): 1075-1081.
- RICHARDS J P. The oxidation state and sulfur and Cu contents of arc magmas: Implications for metallogeny[J]. Lithos, 2015, 233: 27-45.
- ROBB L. Introduction to Ore-Forming Processes [M]. Blackwell Publishing: Hoboken, NJ, USA, 2005, 1-386.
- SHEN Ping, HATTORI K, PAN H D, et al. Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: Zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the central Asian Orogenic Belt[J]. Economic Geology, 2015, 110(7): 1861-1878.
- SHIMIZU K, LIANG Yan, SUN Chenguang, et al. Parameterized lattice strain models for REE partitioning between amphibole and silicate melt. American Mineralogist[J]. Journal of Earth and Planetary Materials, 2017, 102(11): 2254-2267.
- SHU Qihai, Chang Zhaoshan, Lai Yong, et al. Zircon trace elements and magma fertility: insights from porphyry (-skarn) Mo deposits in NE China[J]. Mineralium Deposita, 2019, 54(5), 645-656.
- SUN Weidong, ARCULUS RJ, KAMENETSKY VS, et al. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization[J]. Nature, 2004, 431(7011): 975-978.
- SUN Weidong, HUANG Ruifang, Li He, et al. Porphyry deposits and oxidized magmas[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 65: 97-131.
- SYLVESTER P J. Post-collisional strongly peraluminous-granites[J]. Lithos, 1998, 45(1): 29-44.
- TRAIL D, WATSON E B, TAILBY N D. Ce and Eu anomalies in zircons proxies for the oxidation state of magmas[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 97: 70-87.
- TRAIL D, WATSON EB, TAILBY ND. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. Nature, 2011, 480(7375): 79-82.
- WATSON EB, HARRISON TM. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest earth[J]. Science, 2005, 308(5723): 841-844.
- WATSON EB, WARK DA, THOMAS JB. Crystallization thermometers for zircon and rutile[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2006, 151(4): 413-433.
- ZHANG Wei, LENTZ D R, THORNE K G, et al. 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, 2016, 77: 82-96.
- ZOU Xinyu, QIN Kezhang, HAN Xinlei, et al. Insight into zircon REE oxy-barometers: A lattice strain model perspective[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2019, 506: 87-96.