

西藏甲玛铜多金属矿床角岩中黑云母矿物化学特征及地质意义

王歲平¹⁾, 唐菊兴^{2)*}, 应立娟²⁾

1)中国地质科学院研究生部, 北京 100037;

2)中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037

摘要: 甲玛铜多金属矿床角岩中黑云母按其产状可区分为原生黑云母和热液黑云母, 本文采用扫描电镜对两类产出状态的黑云母进行了观察, 采用电子探针(EPMA)对这两类黑云母进行了微区原位成分分析, 并根据电子探针数据计算了黑云母的矿物化学式。角岩中的原生黑云母和热液黑云母均属于镁质黑云母, 二者都经受了热液流体的改造作用。从原生黑云母到热液黑云母 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 分异程度加大, Fe^{3+} 含量升高, Fe^{2+} 含量降低, 指示了岩浆-热液流体逐渐向氧化态过渡。相比于原生黑云母, Cu 元素更易于在热液黑云母中富集。角岩型矿石中的 Cu 含量与热液黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值呈正相关, 与其 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值呈负相关, 对于热液黑云母所在的角岩型岩矿石样品, 其矿化强度或可以黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值来衡量; 而 Mo 元素在两类黑云母中均广泛分布, 不具有选择性赋存的特征。

关键词: 角岩; 原生黑云母; 热液黑云母; 镁质黑云母; 化学特征; Cu、Mo; 成矿指示; SEM; EMPA

中图分类号: P578.959; P588.311; P618.41 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.04.06

Mineral Chemical Characteristics of Biotites from Hornfels in the Jiama(Gyama) Polymetallic Copper Deposit of Tibet and Their Geological Significance

WANG Wei-ping¹⁾, TANG Ju-xing^{2)*}, YING Li-juan²⁾

1) Graduate Department, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

2) MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037

Abstract: Biotite from hornfels in the Jiama(Gyama) polymetallic copper deposit can be classified into primary biotite and hydrothermal one. Two sorts of biotite were observed by SEM and measured by EMPA. The authors calculated the chemical formula of biotite on the basis of EMPA data. Both primary and hydrothermal biotites are magnesian biotites and have experienced hydrothermal alterations. Magma-hydrothermal fluids were gradually converted into oxidation state, as evidenced by the increase of Fe^{3+} and decrease of Fe^{2+} , the increasing differentiation between Fe^{3+} and Fe^{2+} , and the decrease of K, Na and Ca content from primary biotite to hydrothermal one. Compared with things of primary biotite, more Cu was likely to be concentrated in hydrothermal biotite. The Cu content of rocks has positive correlation with $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ of biotite, and negative correlation with $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in hydrothermal biotites, which suggests that the mineralization intensity of hornfels-type ores containing hydrothermal biotites might be judged by $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ ratio of hydrothermal biotites; nevertheless, Mo is spread in two sorts of biotite diffusely, and doesn't have characteristics of selective

本文由国家973项目(编号: 2011CB403103)、危机矿山接替资源找矿专项典型矿床及成矿规律总结研究项目(编号: 20089932)和青藏专项(编号: 1212010012005)联合资助。

收稿日期: 2012-04-05; 改回日期: 2012-05-02。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 王歲平, 男, 1987年生。硕士研究生。矿产普查与勘探专业。E-mail: wpw_tibet@126.com。

*通讯作者: 唐菊兴, 男, 1964年生。研究员。E-mail: tangjuxing@126.com。

occurrence.

Key words: hornfels; primary biotite; hydrothermal biotite; magnesian biotite; chemical characteristics; Cu and Mo; ore-forming indicator; SEM; EMPA

黑云母的产状比其它云母矿物更为多样, 如接触变质岩、区域变质岩、基、中、酸、碱性侵入岩及伟晶岩等均有产出, 其结晶化学式可用 $XY_{2-3}[Z_4O_{10}](OH)_2$ 表示, 式中 X 主要是 K^+ , 次为 Na^+ , 也可有少量的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等; Y 主要 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{2+} , 也可以有 Mn^{2+} 、 Li^+ 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 等离子。前人的研究多以侵入岩体中黑云母为基础展开, 以此推测岩浆起源、成岩成矿物理条件、钾化蚀变与流体演化关系等重要信息(Kesler et al., 1975; 蒋少涌等, 1992; 梁祥济等, 1995; Earley et al., 1995; Stone, 2000; Fiebig et al., 2002; Wu et al., 2002; Bernardo et al., 2003), 并区分了岩浆原生黑云母和热液黑云母的区别(杨敏之, 1964; Jacobs et al., 1979)。斑岩矿床或花岗岩相关矿床侵入岩体中黑云母对矿化的指示作用是一个重要的研究领域(傅金宝, 1981; 洪大卫, 1982; Cook, 1988; 熊小林等, 2001; Yavuz, 2003a, b; 李鸿莉等, 2007; 刘彬等, 2010), 其中尤以黑云母的含矿性评价为主, 并明确指出了黑云母是斑岩铜矿及其它热液铜矿找矿矿物学、成因矿物学的一种重要指示矿物(Banks, 1974; Hendry et al., 1981; 柳少波等, 1995; 秦克章等, 2009), 但对于围岩, 尤其是热变质岩角岩中黑云母的研究关注不多, 但是很多斑岩矿床的围岩为热变质角岩(Heberlein et al., 1983; 唐菊兴等, 2010, 2011; 王登红等, 2011; Oyman, 2010), 而角岩中常常发育不同成因的黑云母, 因此对角岩中黑云母的分类及其含矿指示性的研究具有重要现实意义。

甲玛铜多金属矿床的角岩中至少可以识别出两类黑云母, 一类为角岩化热变质过程中形成的原生黑云母, 另一类为斑岩岩浆热液分异过程中在角岩内部或角岩裂隙中形成的热液黑云母; 从黑云母的形成与成矿的时间关系看, 原生黑云母和热液黑云母分别属于成矿前黑云母和成矿期黑云母。本文以这两类黑云母为研究对象, 采用 EMPA 微区原位分析技术, 系统测定了两类黑云母的主量元素组成, 并对黑云母中的 Cu、Mo 元素做了定量分析, 以此探讨角岩中黑云母的矿物化学组成特征及其对 Cu、Mo 矿化的指示意义。

1 矿床地质概况

甲玛铜多金属矿床位于西藏拉萨地块, 是冈底斯成矿带中东部重要的经济矿床, 已经成为西藏藏

中有色金属开发基地的重要矿床之一(唐菊兴等, 2012; 应立娟等, 2012; 周云等, 2012; 秦志鹏等, 2012; 唐晓倩等, 2012)。

矿区出露地层简单, 主要为被动陆缘相的碎屑—碳酸盐岩组成, 包括上侏罗多底沟组(J_3d)、下白垩林布宗组(K_1l)和少量第四系。矿区位于北西西向延伸的甲玛—卡军果推覆构造系的前部带, 钻孔揭露的斑岩多呈脉状、枝状产出, 主要为黑云母二长花岗斑岩、黑云母花岗斑岩、石英闪长玢岩等, 多属于钙碱性系列岩石。角岩是矿区与成矿相关斑岩岩浆侵位后热变质作用的产物, 在甲玛矿区, 角岩化接触变质带的范围达 20 km^2 (图 1), 根据角岩中特征矿物黑云母的产状, 可将角岩分为原生型与热液型两大类, 它们在矿区平面图上展现了一定的分带性, 根据原岩恢复的结果, 角岩的原岩为泥质岩、泥质砂岩、砂岩等沉积碎屑岩(王歲平等, 2011)。

甲玛铜多金属矿床的成因类型为岩浆热液充填交代成因, 主要的赋矿岩石和矿石类型分别为: 硅灰石、石榴子石硅卡岩, 矿石类型为热液交代成因的层状、似层状铜(钼)矿石; 黑云母长英质角岩, 矿石类型为热液充填交代成因的脉状、浸染状钼(铜)矿石; 二长花岗斑岩, 矿石类型为热液充填交代成因的脉状、浸染状钼(铜)矿石(胡正华等, 2011, 2010; 郑文宝等, 2010)。从产于斑岩中的矿化、产于硅卡岩中的矿化到产于角岩中的矿化, 甲玛铜多金属矿床形成了一个完整的斑岩铜(钼)矿系统(Sillitoe, 2010)。

2 样品采集和分析

2.1 样品采集

黑云母样品全部采集于甲玛铜多金属矿床的角岩岩芯或角岩型钼铜矿石矿芯, 按其产状可区分为角岩化热变质所形成的原生型黑云母, 手标本上呈现斑点状、条带状有序分布; 岩浆-矿化热液所形成的热液型黑云母, 手标本上呈现浸染状、团斑状、脉状等形态, 原生黑云母和热液黑云母的光学显微镜和扫描电镜下的图像如图 2 所示, 原生黑云母基本不见晶形, 分布于基质中, 与石英、钠长石等矿物共生(图 2a、b、c、d、e、f); 热液黑云母的晶形发育良好, 可观察到一组极完全解理(图 2g、h), 独自产出或与热液石英、绿泥石等矿物共生。样品采集孔位见图 1。

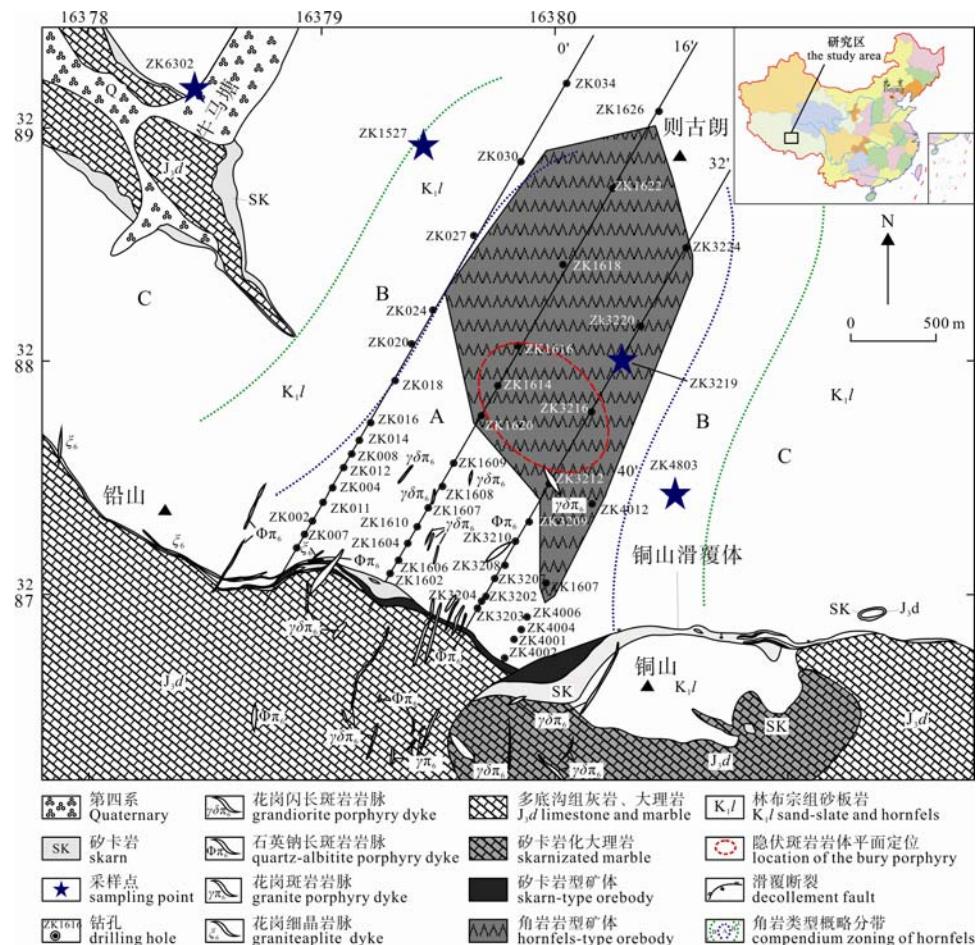


图 1 甲玛铜多金属矿床矿区地质图(隐伏斑岩岩体定位与角岩类型概略性划分, 据王歲平等, 2011)

Fig. 1 Geological map of the Jiamatong (Gyama) copper-polymetallic deposit (with the supposed location of concealed porphyry and the brief division of rock types of hornfels) (after WANG Wei-ping et al., 2011)

角岩类型概略性分带: A-原生黑云母角岩、长英质角岩+热液黑云母—绿泥石角岩、硅化角岩、矽卡岩化角岩
Diagrammatic zoning of rock types of hornfels: A-primary biotite hornfels, felsic hornfels+hydrothermal biotite-chlorite hornfels, silicified hornfels and skarnized hornfels; B-primary biotite hornfels (retrograded-chlorite hornfels), felsic hornfels+silicified hornfels; C-primary biotite hornfels (retrograded-chlorite hornfels), felsic hornfels+silicified hornfels and propylitic hornfels

2.2 分析方法

角岩的探针片共 10 件, 其中用于黑云母原位微区点位的测定为 17 个, 镜下观察并挑选特征鲜明的样品以做测试, 探针片的喷碳与样品测试工作由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成, 扫描电镜图像由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室所照。黑云母主量元素的测试采用日本电子 JOEL 公司生产的 JXA-823V 型电子探针分析仪, 实验中的加速电压为 15 kV, 束流为 2.0×10^{-8} A, 束斑大小为 5 μm , 测试的主要元素包括 Na₂O、MgO、Al₂O₃、CuO、SiO₂、CaO、K₂O、FeO、MnO、TiO₂、Cr₂O₃、NiO、MoO₃, 电子探针分析结果见表 1、表 2, 计算得到的黑云母矿物化学式见表 3。

角岩型岩矿石被王水、氢氟酸、高氯酸溶解, 其

Cu、Mo 元素含量通过原子吸收光谱方法测得。角岩中黑云母的特征比值如 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 与相应孔深的黑云母和岩矿石样品中的 Cu、Mo 元素含量分析结果统计(表 4)。

3 黑云母矿物化学特征

两类黑云母的主量元素电子探针分析结果(表 1、表 2), 按照黑云母的阳离子总数 8、阴离子负电价 23 的理论值, 主要参考郑巧荣(1983)的计算方法, 得到了黑云母的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子数(表 1、表 2)。原生黑云母的平均化学式为 $(\text{K}_{1.88} \text{Na}_{0.02})_{1.91} (\text{Mn}_{0.02} \text{Mg}_{2.60}) \text{Fe}^{2+}_{1.30} \text{Fe}^{3+}_{0.99} \text{Ti}_{0.21} \text{Al}_{0.32} \text{Cr}_{0.02} \text{Cu}_{0.001} \text{Ca}_{0.01})_{5.48} (\text{Al}_{2.62} \text{Si}_{5.38})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_4$, 热液黑云母的平均化学式为 $(\text{K}_{1.75} \text{Na}_{0.03})_{1.78} (\text{Mn}_{0.01} \text{Mg}_{3.24}) \text{Fe}^{2+}_{0.74} \text{Fe}^{3+}_{1.22} \text{Ti}_{0.14} \text{Al}_{0.18} \text{Cr}_{0.02} \text{Cu}_{0.003})_{5.57} (\text{Al}_{2.63} \text{Si}_{5.37})_8$

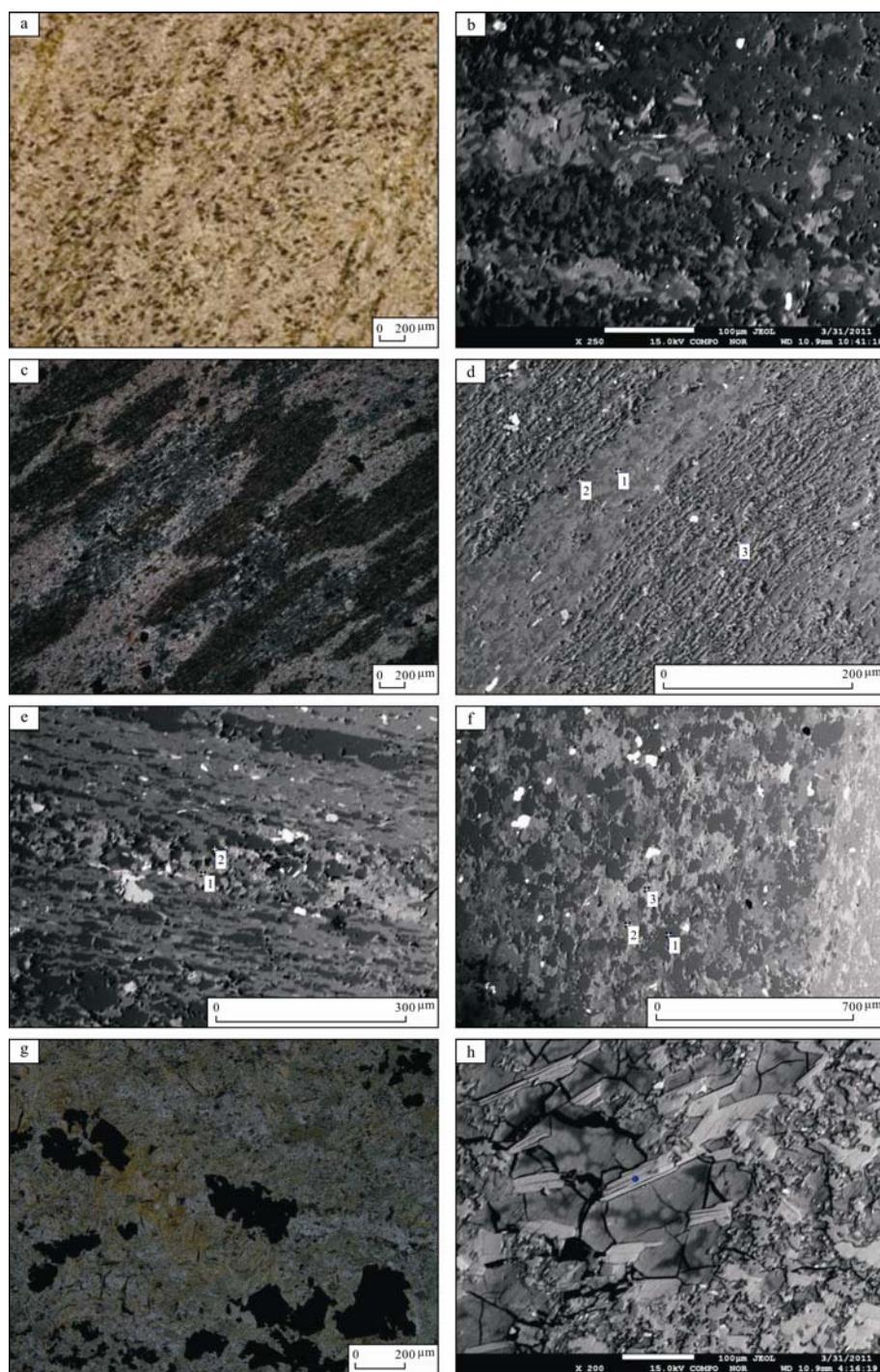


图 2 甲玛铜多金属矿床角岩中原生黑云母和热液黑云母的光学显微镜与扫描电镜图像
Fig. 2 Microscopic and SEM images of primary and hydrothermal biotites from hornfels in the Jiamama (Gyama) copper polymetallic deposit

+ 正交偏光; 3219-612.15-2 样品的编号, 表示 ZK3219 位于孔深 612.15 m 处的第 2 件样品;

a-3219-612.15-2, 条带状黑云母角岩, 隐晶质结构, 原生黑云母它形(+); b-3219-612.15-2, 扫描电镜图像, 原生黑云母它形;

c-3219-267.09, 斑点状黑云母角岩, 隐晶质结构, 原生黑云母它形(+); d-3219-267.09, 扫描电镜图像, 原生黑云母(点 1)与钠长石(点 2)、石英(点 3)共生; e-4803-696.4-2, 扫描电镜图像, 条带状角岩基质中原生黑云母(点 1)与石英(点 2)共生; f-1527-626.1, 扫描电镜图像, 条带状角岩基质中原生黑云母(点 3)与石英(点 1)、钠长石(点 2)共生; g-3219-787.65-2, 热液黑云母, 与绿泥石共生(+);

h-3219-787.65-2, 热液黑云母(蓝点), 具良好晶形, 显示一组极完全解理, 扫描电镜图像

+crossed nicols; 3219-612.15-2-standing for serial number of the sample, representing the sample at the depth of 612.15 m in drill hole ZK3219; a-3219-612.15-2, banded biotite hornfels showing cryptocrystalline texture, and primary biotite having no ideal crystalline form (+); b-3219-612.15-2, scanning electron microscopy image showing primary biotite with no ideal crystalline form (+); c-3219-267.09, mottled biotite hornfels showing cryptocrystalline texture, and primary biotite having no ideal crystalline form (+); d-3219-267.09, scanning electron

microscopy image showing mineral association of primary biotite (spot 1) + albite (spot 2) + quartz (spot 3); e-4803-696.4-2, scanning electron microscopy image showing the coexistence of primary biotite (spot 1) and quartz (spot 2) in matrix of banded hornfels; f-1527-626.1, scanning electron microscopy image showing the coexistence of primary biotite (spot 3), quartz (spot 1) and albite (spot 2) in matrix of banded hornfels; g-3219-787.65-2, hydrothermal biotite coexistent with chlorite (+); h-3219-787.65-2, scanning electron microscopy image

of hydrothermal biotite (blue spot) showing well-developed crystal form and displaying a cluster of eminent cleavages

表1 甲玛铜多金属矿床角岩中原生黑云母电子探针成分(wB%)

Table 1 Electron microprobe analyses of representative primary biotites from the Jiama(Gyama) copper polymetallic deposit (wB%)

产状	原生黑云母(产出于原生斑点状、条带状黑云母角岩)						原生黑云母(产出于角岩原岩 ——碳质板岩)
	3219-661.13-1	1527-626.1	1527-626.1	3219-612.15-2	3219-612.15-2	4803-696.4-2	
样品	3219-661.13-1	1527-626.1	1527-626.1	3219-612.15-2	3219-612.15-2	4803-696.4-2	6302-144.5
点号	1	1	2	1	2	1	1
Na ₂ O	0.056	0.067	0.157	0.118	0.107	0.135	0.134
MgO	9.286	11.328	11.629	13.698	13.279	14.688	9.161
Al ₂ O ₃	16.329	17.767	18.091	17.251	17.681	14.120	17.595
CuO	0.000	0.000	0.056	0.000	0.000	0.000	0.000
SiO ₂	34.446	36.043	37.085	37.724	37.578	37.487	35.358
CaO	0.019	0.041	0.038	0.000	0.000	0.067	0.239
K ₂ O	11.007	10.818	10.428	10.565	10.585	10.190	6.512
FeO ^T	16.838	16.147	16.988	12.683	14.353	16.035	21.043
MnO	0.105	0.159	0.119	0.127	0.160	0.136	0.112
TiO ₂	2.164	1.653	2.281	1.973	2.010	1.872	1.109
Cr ₂ O ₃	0.208	0.135	0.111	0.033	0.128	0.240	0.478
NiO	0.017	0.036	0.002	0.000	0.052	0.044	0.000
MoO ₃	0.000	0.000	0.020	0.013	0.018	0.004	0.000
Total	90.475	94.194	97.005	94.185	95.951	95.018	91.741
阳离子数计算结果							
Si	5.333	5.310	5.306	5.485	5.391	5.455	5.366
Al()	2.667	2.690	2.694	2.515	2.609	2.422	2.634
Tetrahedral Site	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	7.877	8.000
Al()	0.312	0.396	0.356	0.441	0.380	0.000	0.513
Ti	0.252	0.183	0.245	0.216	0.217	0.205	0.127
Mg	2.143	2.488	2.480	2.969	2.839	3.186	2.072
Ni	0.002	0.004	0.000	0.000	0.006	0.005	0.000
Fe2+	1.194	0.979	1.335	0.808	0.907	0.620	3.351
Fe3+	1.248	1.225	0.990	0.912	1.014	1.467	0.055
Mn	0.014	0.020	0.014	0.016	0.019	0.017	0.014
Ca	0.003	0.006	0.006	0.000	0.000	0.010	0.039
Cu	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Mo	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Cr	0.025	0.016	0.013	0.004	0.015	0.028	0.057
Octahedral Site	5.193	5.317	5.447	5.365	5.398	5.539	6.228
K	2.174	2.033	1.903	1.960	1.937	1.892	1.261
Na	0.017	0.019	0.044	0.033	0.030	0.038	0.039
Interlayer	2.191	2.052	1.947	1.993	1.967	1.930	1.300

表 2 甲玛铜多金属矿床角岩中热液原生黑云母电子探针成分(wB%)

Table 2 Electron microprobe analyses of representative hydrothermal biotites from the Jiamma copper polymetallic deposit (wB%)

产状 样品	热液黑云母(产出于热液绿泥石-黑云母角岩、硅化角岩等)									
	3219-580.7	3219-580.7	3219-749.51-2	3219-749.51-2	3219-787.65-2	3219-787.65-2	3219-787.65-2	3219-340.15-1	3219-423.43-3	3219-423.43-3
点号	1	2	1	2	1	2	3	1	1	2
Na ₂ O	0.148	0.142	0.080	0.047	0.092	0.077	0.056	0.112	0.122	0.188
MgO	10.594	11.113	18.600	20.377	16.405	18.262	18.727	12.700	12.032	12.174
Al ₂ O ₃	18.581	18.887	16.415	15.811	14.555	13.686	14.293	18.292	17.391	18.001
CuO	0.000	0.016	0.009	0.056	0.112	0.000	0.068	0.000	0.072	0.000
SiO ₂	34.603	34.057	40.190	38.933	39.172	39.409	40.554	34.468	35.534	35.822
CaO	0.021	0.000	0.000	0.000	0.079	0.019	0.054	0.087	0.000	0.000
K ₂ O	9.598	9.206	9.443	8.324	9.910	9.965	9.631	9.176	9.970	10.257
FeO ^T	19.157	19.530	10.368	10.562	12.967	13.083	13.976	16.043	16.478	17.377
MnO	0.054	0.179	0.075	0.044	0.021	0.055	0.041	0.209	0.109	0.184
TiO ₂	2.237	2.211	1.241	1.081	0.207	0.398	0.346	1.576	1.858	1.990
Cr ₂ O ₃	0.228	0.044	0.033	0.040	0.125	0.034	0.142	0.971	0.148	0.004
NiO	0.052	0.022	0.017	0.027	0.017	0.019	0.002	0.000	0.011	0.110
MoO ₃	0.015	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.007	0.000	0.021	0.000
Total	95.288	95.407	96.475	95.303	93.662	95.007	97.897	93.634	93.746	96.107
阳离子数计算结果										
Si	5.071	4.981	5.608	5.481	5.692	5.638	5.629	5.093	5.254	5.176
Al()	2.929	3.019	2.392	2.519	2.308	2.308	2.338	2.907	2.746	2.824
Tetrahedral Site	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	7.945	7.968	8.000	8.000	8.000
Al()	0.281	0.237	0.308	0.105	0.185	0.000	0.000	0.278	0.285	0.242
Ti	0.247	0.243	0.130	0.114	0.023	0.043	0.036	0.175	0.207	0.216
Mg	2.314	2.423	3.869	4.276	3.553	3.894	3.875	2.797	2.652	2.622
Ni	0.006	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	0.013
Fe ²⁺	1.538	1.466	0.458	0.253	0.399	0.009	0.304	1.026	1.090	0.952
Fe ³⁺	1.147	1.244	0.852	1.046	1.264	1.558	1.385	1.181	1.187	1.357
Mn	0.007	0.022	0.009	0.005	0.003	0.007	0.005	0.026	0.014	0.023
Ca	0.003	0.000	0.000	0.000	0.012	0.003	0.008	0.014	0.000	0.000
Cu	0.000	0.002	0.001	0.006	0.012	0.000	0.007	0.000	0.008	0.000
Mo	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Cr	0.026	0.005	0.004	0.004	0.014	0.004	0.016	0.113	0.017	0.000
Octahedral Site	5.571	5.644	5.632	5.813	5.468	5.520	5.636	5.611	5.462	5.424
K	1.794	1.718	1.681	1.495	1.837	1.819	1.705	1.730	1.881	1.891
Na	0.042	0.040	0.022	0.013	0.026	0.021	0.015	0.032	0.035	0.053
Interlayer	1.837	1.758	1.703	1.508	1.863	1.840	1.721	1.762	1.916	1.943

分析单位：中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室，2011年4月。注：6302-144.5-1 电子探针数据引自王崴平等, 2011

表 3 甲玛铜多金属矿床角岩中黑云母矿物化学式计算结果
Table 3 Calculation results of representative hornfels biotites from Jiama copper polymetallic deposit

样品编号	点号	矿物化学式
3219-661.13-1	1	(K _{2.17} Na _{0.02}) _{2.19} (Mn _{0.01} Mg _{2.14} Fe ²⁺ _{1.19} Fe ³⁺ _{1.25} Ti _{0.25} Al _{0.31} Cr _{0.03}) _{5.19} (Al _{2.67} Si _{5.33}) ₈ O _{20(OH)} ₄
1527-626.1	1	(K _{2.03} Na _{0.02}) _{2.05} (Mn _{0.02} Mg _{2.49} Fe ²⁺ _{0.98} Fe ³⁺ _{1.22} Ti _{0.18} Al _{0.40} Cr _{0.02} Ca _{0.01}) _{5.32} (Al _{2.69} Si _{5.31}) ₈ O _{20(OH)} ₄
1527-626.1	2	(K _{1.90} Na _{0.04}) _{1.95} (Mn _{0.01} Mg _{2.48} Fe ²⁺ _{1.34} Fe ³⁺ _{0.99} Ti _{0.25} Al _{0.36} Cr _{0.01} Cu _{0.01} Ca _{0.01}) _{5.45} (Al _{2.69} Si _{5.31}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-612.15-2	1	(K _{1.96} Na _{0.03}) _{1.99} (Mn _{0.02} Mg _{2.97} Fe ²⁺ _{0.81} Fe ³⁺ _{0.91} Ti _{0.22} Al _{0.44}) _{5.37} (Al _{2.51} Si _{5.49}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-612.15-2	2	(K _{1.94} Na _{0.03}) _{1.97} (Mn _{0.02} Mg _{2.84} Fe ²⁺ _{0.91} Fe ³⁺ _{1.01} Ti _{0.22} Al _{0.38} Cr _{0.01} Ni _{0.01}) _{5.4} (Al _{2.61} Si _{5.39}) ₈ O _{20(OH)} ₄
4803-696.4-2	1	(K _{1.89} Na _{0.04}) _{1.93} (Mn _{0.02} Mg _{3.19} Fe ²⁺ _{0.62} Fe ³⁺ _{1.47} Ti _{0.20} Cr _{0.03} Ca _{0.01} Ni _{0.01}) _{5.54} (Al _{2.42} Si _{5.46}) _{7.88} O _{20(OH)} ₄
6302-144.5	1	(K _{1.26} Na _{0.04}) _{1.3} (Mn _{0.01} Mg _{2.07} Fe ²⁺ _{3.35} Fe ³⁺ _{0.05} Ti _{0.13} Al _{0.51} Cr _{0.06} Ca _{0.04}) _{6.23} (Al _{2.63} Si _{5.37}) ₈ O _{20(OH)} ₄
原生黑云母(平均)		(K _{1.88} Na _{0.02}) _{1.91} (Mn _{0.02} Mg _{2.60} Fe ²⁺ _{1.30} Fe ³⁺ _{0.99} Ti _{0.21} Al _{0.32} Cr _{0.02} Cu _{0.001} Ca _{0.01}) _{5.48} (Al _{2.62} Si _{5.38}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-580.70	1	(K _{1.79} Na _{0.04}) _{1.84} (Mn _{0.01} Mg _{2.31} Fe ²⁺ _{1.54} Fe ³⁺ _{1.15} Ti _{0.25} Al _{0.28} Cr _{0.03} Ni _{0.01}) _{5.57} (Al _{2.93} Si _{5.07}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-580.70	2	(K _{1.72} Na _{0.04}) _{1.76} (Mn _{0.02} Mg _{2.42} Fe ²⁺ _{1.47} Fe ³⁺ _{1.24} Ti _{0.24} Al _{0.24} Cr _{0.01}) _{5.64} (Al _{3.02} Si _{4.98}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-749.51-2	1	(K _{1.68} Na _{0.02}) _{1.70} (Mn _{0.01} Mg _{3.87} Fe ²⁺ _{0.46} Fe ³⁺ _{0.85} Ti _{0.13} Al _{0.31}) _{5.63} (Al _{2.39} Si _{5.61}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-749.51-2	2	(K _{1.50} Na _{0.01}) _{1.51} (Mn _{0.01} Mg _{4.28} Fe ²⁺ _{0.25} Fe ³⁺ _{1.05} Ti _{0.11} Al _{0.10} Cu _{0.01}) _{5.81} (Al _{2.52} Si _{5.48}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-787.65-2	1	(K _{1.84} Na _{0.03}) _{1.86} (Mg _{3.55} Fe ²⁺ _{0.40} Fe ³⁺ _{1.26} Ti _{0.02} Al _{0.19} Cr _{0.01} Cu _{0.01} Ca _{0.01}) _{5.47} (Al _{2.31} Si _{5.69}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-787.65-2	2	(K _{1.82} Na _{0.02}) _{1.84} (Mn _{0.01} Mg _{3.89} Fe ²⁺ _{0.01} Fe ³⁺ _{1.56} Ti _{0.04}) _{5.52} (Al _{2.31} Si _{5.69}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-787.65-2	3	(K _{1.71} Na _{0.02}) _{1.72} (Mg _{3.87} Fe ²⁺ _{0.30} Fe ³⁺ _{1.38} Ti _{0.04} Cr _{0.02} Cu _{0.01} Ca _{0.01}) _{5.64} (Al _{2.34} Si _{5.63}) _{7.97} O _{20(OH)} ₄
3219-340.15-1	1	(K _{1.73} Na _{0.03}) _{1.76} (Mn _{0.03} Mg _{2.80} Fe ²⁺ _{1.03} Fe ³⁺ _{1.18} Ti _{0.18} Al _{0.28} Cr _{0.11} Ca _{0.01}) _{5.61} (Al _{2.91} Si _{5.09}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-423.43-3	1	(K _{1.88} Na _{0.03}) _{1.92} (Mn _{0.01} Mg _{2.65} Fe ²⁺ _{1.09} Fe ³⁺ _{1.19} Ti _{0.21} Al _{0.28} Cr _{0.02} Cu _{0.01}) _{5.46} (Al _{2.75} Si _{5.25}) ₈ O _{20(OH)} ₄
3219-423.43-3	2	(K _{1.89} Na _{0.05}) _{1.94} (Mn _{0.02} Mg _{2.62} Fe ²⁺ _{0.95} Fe ³⁺ _{1.36} Ti _{0.22} Al _{0.24} Ni _{0.01}) _{5.42} (Al _{2.82} Si _{5.18}) ₈ O _{20(OH)} ₄
热液黑云母(平均)		(K _{1.75} Na _{0.03}) _{1.78} (Mn _{0.01} Mg _{3.24} Fe ²⁺ _{0.74} Fe ³⁺ _{1.22} Ti _{0.14} Al _{0.18} Cr _{0.02} Cu _{0.003}) _{5.57} (Al _{2.63} Si _{5.37}) ₈ O _{20(OH)} ₄

表 4 角岩中黑云母特征值与黑云母样品、岩矿石样品的 Cu、Mo 含量对比统计表
Table 4 Statistics of characteristics value of biotites from hornfels and Cu-, Mo-content of hornfels-type ores and biotites at the same depth

样品编号	黑云母产状	黑云母化学组成		黑云母(B %)平均值		岩矿石(B %)	
		Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Mg ²⁺)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	CuO	MoO ₃	Cu	Mo
3219-340.15	热液黑云母	0.2684	1.1511	0	0	0.3192	0.002075
3219-423.43	热液黑云母	0.2788	1.2572	0.036	0.0105	0.1641	0.0102
3219-580.70	热液黑云母	0.3881	0.7972	0.008	0.0075	0.1638	0.0036
3219-612.15	原生黑云母	0.2280	1.1233	0	0.0155	0.1596	0.0090
3219-661.13	原生黑云母	0.3578	1.0452	0	0	0.0864	0.0071
3219-749.51	热液黑云母	0.0809	2.9973	0.065	0.0025	0.2198	0.0253
3219-787.65	热液黑云母	0.0587	60.2783	0.06	0.0023	0.1650	0.1072

注: 岩矿石样品 Cu、Mo 元素含量分析由西南冶金地质所完成。

$O_{20}(OH)_4$ (表 4), 从平均化学式看, 原生黑云母与热液黑云母相比, 最大的区别在于后者 Mg 含量的变高, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分异程度增大, K 含量降低, Cu 含量升高, 综合对比两种不同产状的黑云母, 其成分特征表现为:

1)原生黑云母 MgO 的含量为 9.16% ~ 14.69%, 平均值为 11.867%, FeO^T (全铁)的含量为 12.68% ~ 21.04%, 平均值为 16.298%; 热液黑云母 MgO 的含量为 10.59% ~ 20.38%, 平均值为 15.098%, FeO^T (全铁)的含量为 10.37% ~ 19.53%, 平均值为 14.954%。原生黑云母 $Mg^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ 阳离子个数比为 0.61 ~ 1.73, 平均值为 1.201; 热液黑云母 $Mg^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ 阳离子个数比为 0.86 ~ 3.29, 平均值为 1.848。比较而言, 从主量元素的质量百分数和阳离子个数来看, 原生黑云母和热液黑云母都显示了高镁高铁的特征, 且 Mg^{2+} 个数都大于 $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 个数, 指示了两种黑云母的富镁特征。

Stone(2000)推测角闪石中不均一的铁镁含量反映了物源氧化状态的基本差异, 这一推论通过比较 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值是否均一, 应用于判断黑云母是否遭受后期热液流体的改造(李鸿莉等, 2007; 刘彬等, 2010)。甲玛铜多金属矿床原生黑云母的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值为 0.16 ~ 0.62, 均值为 0.318, 标准差为 0.15; 热液黑云母的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值为 0 ~ 0.40, 均值为 0.194, 标准差为 0.142。同时, 原生黑云母 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值为 0.02 ~ 2.37, 平均值为 1.096; 热液黑云母 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值为 0.75 ~ 164.60, 平均值为 18.356。原生黑云母和热液黑云母的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值的均一程度都较低, 且从原生黑云母到热液黑云母 Fe^{3+} 的相对含量显著升高, 指

示了从原生黑云母到热液黑云母 Fe^{3+}/Fe^{2+} 体系经历了较大的分异, Fe^{3+} 含量逐渐升高, 而 Fe^{2+} 的含量逐渐减低, 指示了岩浆-热液流体逐渐向氧化态过渡, 反映了在硫化物大量沉淀前, 黑云母就已经形成; 黑云母遭受了广泛的后期热液的改造作用, 从编录作业中可以印证这一推论, 图 3 显示原生条带状黑云母在酸性硅质热液作用下, 发生活化富集作用, 聚集于石英脉与角岩的接触带部位(图 3a), 或条带状原生黑云母发生自身退变质作用, 向绿泥石转化, 仍然保留条带状变余构造特征(图 3b)。

关于铁-镁黑云母、铁-镁-铝黑云母或白云母与热液流体之间反应的研究, 如 $3KMg_XFe_{(3-X)}^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$ (黑云母) + $20H^+$ \Leftrightarrow $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (白云母) + $2K^+$ + $3XMg^{2+}$ + $(3-X)3Fe^{2+}$ + $6H_4SiO_4$ (Jacobs et al., 1979), 并不能清楚地解释图 3a 所揭示的现象——黑云母明显富集于石英脉与角岩的接触带部位, 但石英脉脉中却鲜见黑云母的出现。实际上, 这是一个可逆反应, 但体系中硅质热液的含量增加时, 将有助于该方程式向反方向进行, 从而导致大量铁-镁黑云母的生成, 而白云母主要赋存于角岩基质中, 因此当硅质热液填充张性裂隙的时候, 通过硅质热液与角岩基质的交代反应, 形成了在接触带部位大量赋存的脉状、絮状黑云母。

而图 3b 所揭示的现象, 则体现了条带状黑云母经历的退变质作用, 这一过程很可能是在酸性热液的作用下形成的:

$2KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ (黑云母) + $4H^+$ \Leftrightarrow $Fe_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ (绿泥石) + $3SiO_2$ + Fe^{2+} + $2K^+$ (Harris et al., 2002), 体系中酸性热液的增加, 将使

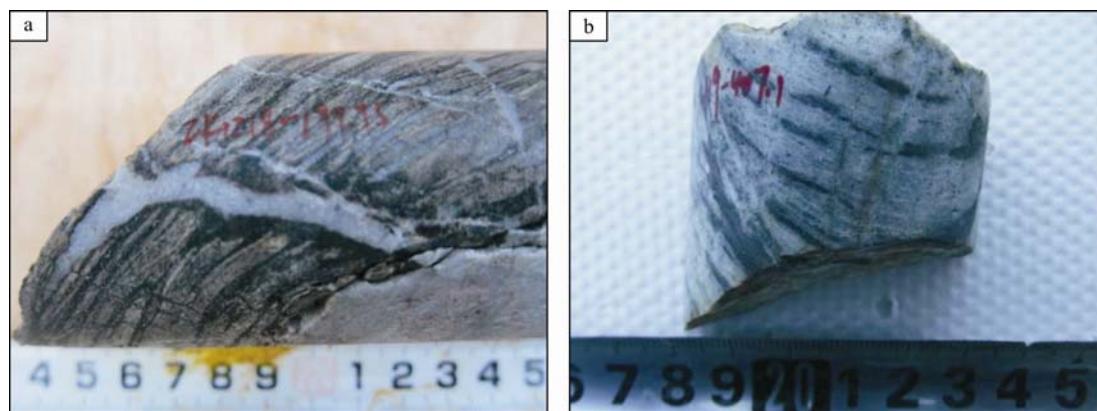


图 3 黑云母在后期热液作用下发生的蚀变与转化

Fig. 3 Alteration and transformation of biotites by late stage hydrothermal fluids

a-硅质热液对黑云母的改造作用(编号: 1218-197.75); b-酸性热液对黑云母的改造作用(编号: 419-407.1)

a-primary biotites reformed by silicification, surrounding the quartz vein(No:1218-197.75); b-hydrothermal biotites themselves changed into chlorite through retrogressive metamorphism by acidic fluids (No:419-407.1)

得该反应向正方向进行,从而促进了黑云母向绿泥石的转变,造成了手标本观测条件下的黑云母与绿泥石共生的现象。

在黑云母的 $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ -Si 分类图解(图 4),角岩中的原生黑云母和热液黑云母都靠近富镁黑云母和金云母端元,原生黑云母总体靠近富镁黑云母端元,但也具有倾向于铁叶云母端元的趋势,而热液黑云母在黑云母区域和金云母区域均有分布;黑云母 $Mg - (Al + Fe^{3+} + Ti) - (Fe^{2+} + Mn)$ 分类图解(图 5)

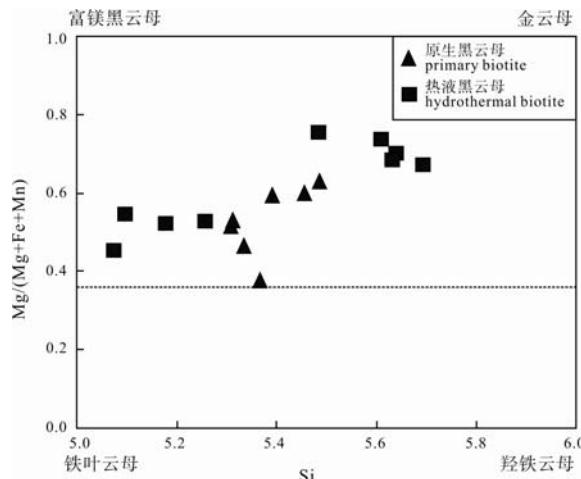


图 4 甲玛铜多金属矿床角岩原生黑云母与热液黑云母 $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ -Si 分类图解(据 Kanisawa, 1977 修改)

Fig. 4 $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ -Si classification of primary and hydrothermal biotites (after Kanisawa, 1977)

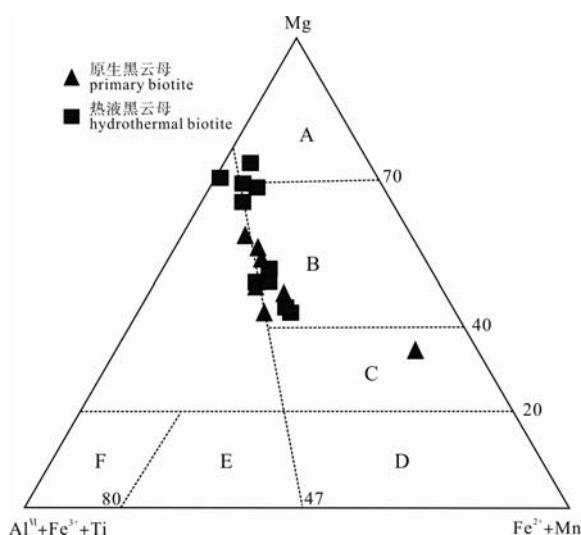


图 5 甲玛铜多金属矿床角岩原生黑云母与热液黑云母 $Mg-(Al^{VII}+Fe^{3+}+Ti)-(Fe^{2+}+Mn)$ 分类图解
(据 Foster, 1960)

Fig. 5 $Mg-(Al^{VII}+Fe^{3+}+Ti)-(Fe^{2+}+Mn)$ ternary classification of primary and hydrothermal biotites (after Foster, 1960)
A-金云母; B-镁质黑云母; C-铁质黑云母; D-铁叶云母;

E-铁白云母; F-白云母

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

也显示,原生黑云母和热液黑云母主要落在镁质黑云母的左侧边界上,另外有原生黑云母落在铁质黑云母区域、热液黑云母落在金云母区域。

2)原生黑云母和热液黑云母的 ASI 分类图解(图 6)显示, Al_2O_3 的分子摩尔数远远大于 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 分子摩尔数的总和,说明了两类黑云母都具有过铝质特征;同时,从原生黑云母到热液黑云母, Al_2O_3 和 K_2O 的分子摩尔数都有所下降。

原生黑云母中 TiO_2 的含量为 1.11% ~ 2.28%, 平均值为 1.866%, Al_2O_3 的含量为 14.12% ~ 18.09%, 平均值为 16.976%; 热液黑云母 TiO_2 的含量为 0.21% ~ 2.24%, 平均值为 1.315%, Al_2O_3 的含量为 13.69% ~ 18.89%, 平均值为 16.591%。黑云母 TiO_2 ~ Al_2O_3 协变图解(图 7)显示了原生黑云母和热液黑云

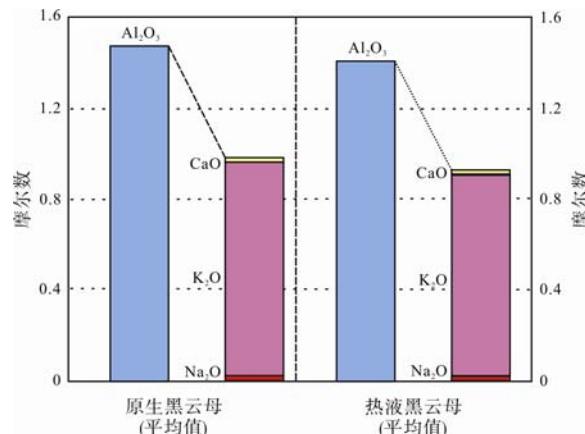


图 6 原生黑云母与热液黑云母的 ASI 分类图解
(底图据 Clarke, 1992; ASI 计算据 Shand, 1927)

Fig. 6 ASI classification diagram of primary and hydrothermal biotites
(after Clarke, 1992; calculation of ASI after Shand, 1927)

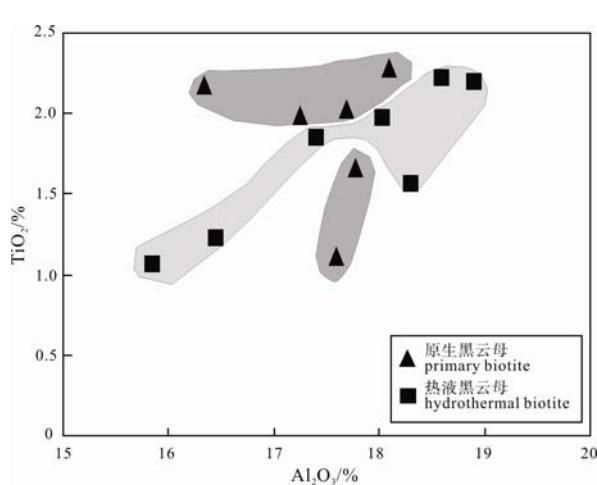


图 7 甲玛铜多金属矿床角岩原生黑云母与热液黑云母 TiO_2 - Al_2O_3 协变图解

Fig. 7 TiO_2 - Al_2O_3 correlation diagram of primary and hydrothermal biotites

母的 TiO_2 含量主要分布于 1% ~ 2.5%, Al_2O_3 含量主要分布于 16% ~ 19%, 表现出了高钛低铝的特征。傅金宝(1981)认为, 从岩浆(原生)黑云母到热液黑云母中, TiO_2 与 Al_2O_3 含量具有明显反相关关系, 从黑云母 TiO_2 - Al_2O_3 协变图解(图 7)也可以看出来, 对于甲玛矿床的角岩, 从原生黑云母到热液黑云母, TiO_2 与 Al_2O_3 含量并没有显示出明显的相关性; Nachit 等(2005)通过比较 TiO_2 和 Al_2O_3 的相对含量区分岩浆(原生)黑云母和热液黑云母的方法也并不适用于对角岩的黑云母, 这反映了角岩中原生黑云母向热液黑云母的转化与岩体中原生黑云母向热液黑云母的转化之间具有明显不同的地球化学性状。

3) 原生黑云母中 K_2O 的含量为 6.51% ~ 11.01%, 平均值为 10.015%; Na_2O 的含量为 0.06% ~ 0.16%, 平均值为 0.111%; CaO 的含量为 0% ~ 0.24%, 平均值为 0.058%; K、Na 阳离子个数比值范围为 31.99 ~ 129.37, 平均比值为 69.29, 指示了高钾、低钠、贫钙的特征; 热液黑云母 K_2O 的含量为 8.32% ~ 10.26%, 平均值为 9.548%; Na_2O 的含量为 0.05% ~ 0.19%, 平均值为 0.106%; CaO 的含量为 0% ~ 0.09%, 平均值为 0.026%; K/Na 阳离子个数比值范围为 35.91 ~ 116.57, 平均个数比为 28.86, 同原生黑云母相比, 热液黑云母的 K、Na、Ca 含量都有不同程度的降低, 傅金宝(1981)认为相对于原生黑云母, 热液黑云母的钾含量较低, 并认为由于热液形成的黑云母含有较多的羟离子 H_3O^+ , 致使 K^+ 含量降低, 而甲玛铜多金属矿床角岩中热液黑云母相对于原生黑云母也显示了这一特征。

4) 原生黑云母中基本不含 CuO (样品 1527-626.1 的点位 2 含 0.056% 的 CuO), 而 MoO_3 的含量在 0% ~ 0.02%, 平均值为 0.008%, 标准差为 0.009, 表明角岩中的原生黑云母是在成矿前形成, 恰好证实了岩浆侵位热蚀变作用过程中, 成矿物质尚未与角岩发生物质的交换; 热液黑云母则普遍含有 CuO , 其含量为 0% ~ 0.11%, 平均值为 0.033%, 标准差为 0.04, MoO_3 的含量为 0% ~ 0.02%, 平均值为 0.005%, 标准差为 0.007。二者总体比较, 热液黑云母的 CuO 含量明显高于原生黑云母, 但 MoO_3 含量则变化不大, 在分析误差范围内, 可认为 Mo 元素在原生黑云母和热液黑云母中的含量是较为稳定的, 而 Cu 元素于热液黑云母具有较大的富集。

5) 原生黑云母与热液黑云母化学成分对比图(图 8)显示, FeO^T 、 MgO 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 等元素含量与 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 的协变图解反映, 原生黑云母和热液黑云母经历了较为一致的趋势, 说明 Fe、

Mg 、 Al 、 K 、 Ti 等元素容易受到后期热液作用的影响而使得原生黑云母和热液黑云母的主量元素比值变化趋势协同相似; CuO 含量与 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 的协变图解则清楚地显示了原生黑云母和热液黑云母的差异, 二者的协同关系在原生黑云母和热液黑云母中体现了相反的趋势; MoO_3 含量在原生黑云母和热液黑云母中广泛存在, 不具有对原生黑云母或热液黑云母的选择性赋存特性。

4 黑云母对角岩型矿化的指示

从角岩中原生黑云母和热液黑云母的矿物化学特征来看, Cu 含量的不同是二者的主要区别, Cu 元素主要富集于热液黑云母中。前人曾做过许多关于侵入岩中黑云母含铜性的研究(参考文献), 而矿化侵入体和无矿侵入体中黑云母含铜性的差别及其对矿化强度的指示则是其中的重点。Parry 等(1963)、Kesler 等(1975)、Hendry 等(1981)、傅金宝(1981)、秦克章等(2009)、刘彬等(2010)皆发现矿化侵入体中黑云母的 Cu 含量较无矿岩体高。

甲玛铜多金属矿床中热液黑云母和原生黑云母中 Cu 含量的差异, 与矿化侵入体和无矿侵入体中黑云母的 Cu 含量的差异表现出相同的性质, 可以推想, 斑岩矿床中巨量的成矿物质堆积作用发生于岩浆期后热液活化过程。

事实上, 侵入岩或角岩中黑云母的 Cu 含量并非铜矿石矿物的来源, 只是起到了一定的指示作用。笔者从黑云母的内在化学组成, 到黑云母的 Cu、Mo 矿化量, 继而研究黑云母所在的岩矿石的 Cu、Mo 矿化量(表 4), 以探究黑云母对角岩型矿化的指示作用。

对于原生黑云母样品 3219-661.13-1 和 3219-612.15-2, 对应孔深的岩矿石中 Cu 含量与黑云母的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值呈明显负相关, 相关系数为 $r=-1$, 与 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值呈正相关, 相关系数为 $r=1$, 但由于样品量过少, 可能不具有代表性意义。

对于热液黑云母样品 3219-340.15-1、3219-423.43-3、3219-580.70、3219-749.51-2、3219-787.65-2, 同一孔深的黑云母中 Cu 含量与黑云母 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值呈负相关($r=-0.868$), 角岩型岩矿石的 Cu 含量与黑云母中 Cu 含量呈负相关($r=-0.437$), 而角岩型岩矿石的 Cu 含量与表征黑云母化学组成的 $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$ 比值呈正相关($r=0.016$)。同一孔深的黑云母中 Cu 含量与黑云母 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值呈正相关($r=0.522$), 角岩型岩矿石的 Cu 含量与黑云母中 Cu 含量呈负相关($r=-0.437$), 而

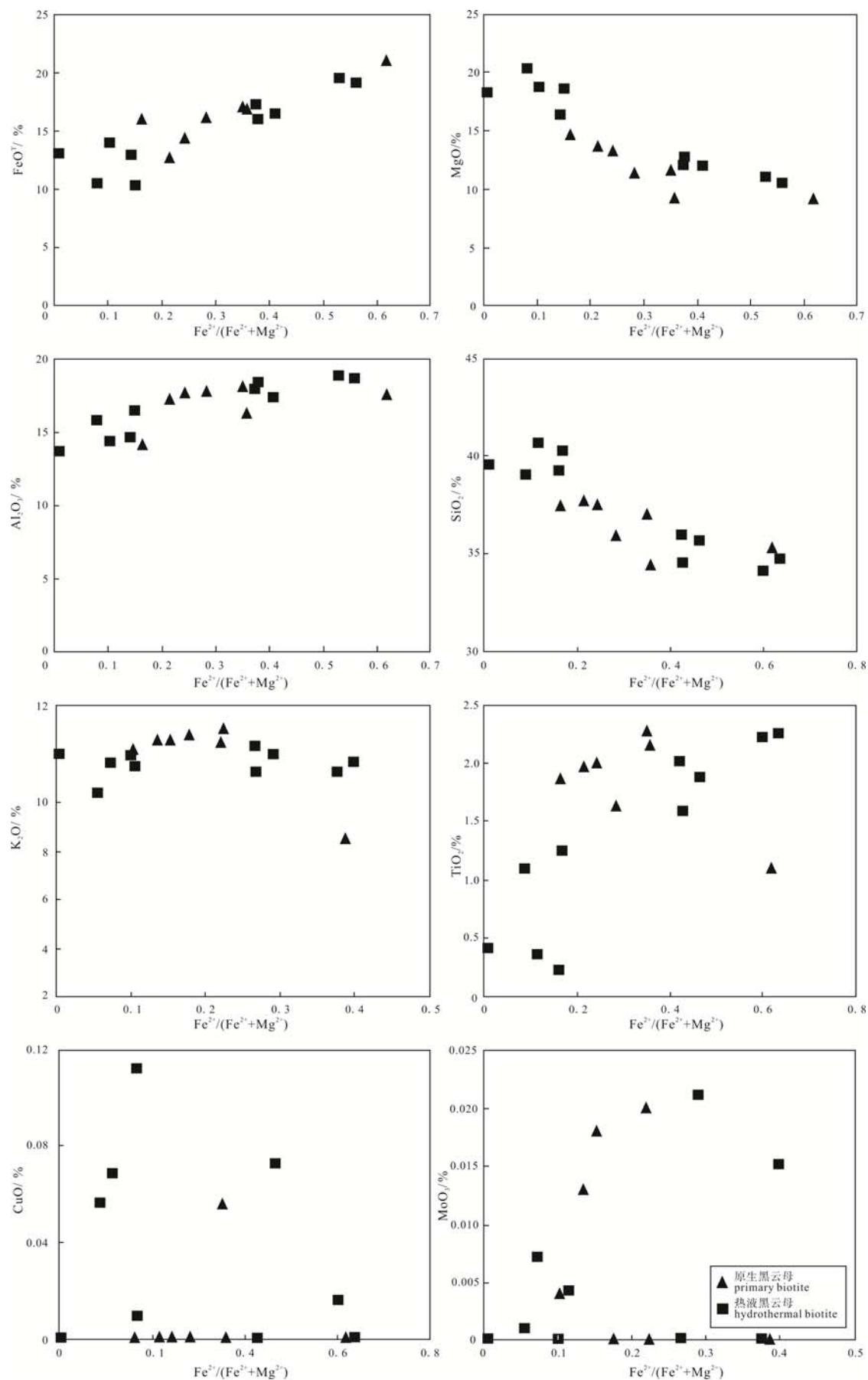


图 8 甲玛铜多金属矿床角岩原生黑云母与热液黑云母化学成分对比图(据刘彬等, 2010)
Fig. 8 Chemical composition of primary and hydrothermal biotites from hornfels (after LIU Bin et al., 2010)

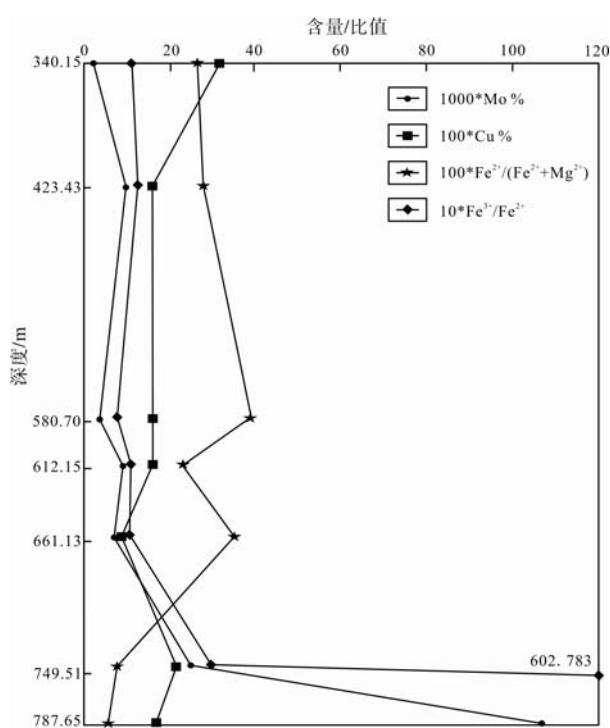


图9 ZK3219 岩矿石和黑云母 Cu、Mo 含量与黑云母 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值随深度协变图解
Fig. 9 Correlation diagram of Cu and Mo content of hornfels-type ore with $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ of biotite in drill hole ZK3219

角岩型岩矿石的 Cu 含量与表征黑云母化学组成的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值呈负相关 ($r=-0.340$)，而 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值则呈负相关 ($r=-0.645$)，结合前面研究，笔者推测 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 更多地反映了黑云母形成之后受到后期热液的影响，而 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 则更多地反映了黑云母形成时的体系氧化状态。对于热液黑云母所在的岩矿石样品，矿化作用的强度与黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 呈正相关。

由于 Mo 元素在原生黑云母和热液黑云母中广泛存在，不具有对原生黑云母或热液黑云母的选择性赋存特性，因此只需要讨论岩矿石中 Mo 含量与黑云母中 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值即可，图 9 显示岩矿石中 Mo 含量随深度的趋势线与相应孔深黑云母 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值随深度趋势线具有较高的相似性，与 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 的趋势线则呈现相反的关系，经过计算，岩矿石中 Mo 含量与黑云母 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的简单相关系数为 0.99，与黑云母 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的简单相关系数为 -0.74。

5 结论

1) 甲玛铜多金属矿床角岩中原生黑云母和热液黑云母均为镁质黑云母，原生黑云母靠近富镁黑云

母和铁叶云母端元，热液黑云母靠近富镁黑云母和金云母端元；原生黑云母和热液黑云母中 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 均一定程度较低，指示二者都受到了后期流体的改造作用；从原生黑云母到热液黑云母， Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 体系经历了较大的分异， Fe^{3+} 含量逐渐升高，而 Fe^{2+} 的含量逐渐减低，指示了岩浆-热液流体逐渐向氧化态过渡。

2) 原生黑云母和热液黑云母都为过铝质黑云母，从原生黑云母到热液黑云母，并没有表现出明显的 TiO_2 与 Al_2O_3 含量呈现相关性的特征，与从岩浆黑云母向热液黑云母的过渡特征不同；从原生黑云母到热液黑云母，K、Na、Ca 含量都表现了不同程度的降低。

3) 原生黑云母和热液黑云母的显著区别体现在含铜性的差异，原生黑云母基本不含铜，而热液黑云母则普遍含有 CuO ，平均值为 0.033%，表现出 Cu 元素的富集与热液黑云母具有较大的相关性；而 Mo 元素在原生黑云母和热液黑云母中普遍存在，并不具有选择性赋存的特征。

4) 对热液黑云母，相应孔深的岩矿石中 Cu 含量与黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值呈轻微正相关，与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值呈负相关；对于热液黑云母所在的角岩型岩矿石样品，其矿化强度或可以黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值来衡量。

致谢：感谢西藏华泰龙矿业股份有限公司所提供的科研平台，感谢中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇研究员在电子探针实验中所给予的帮助！

参考文献：

- 傅金宝. 1981. 班岩铜矿中黑云母的化学组成特征[J]. 地质与勘探, (9): 16-19.
- 洪大卫. 1982. 华南花岗岩的黑云母和矿物相及其与矿化系列的关系[J]. 地质学报, (2): 149-164.
- 胡正华, 唐菊兴, 丁枫, 郑文宝, 邓世林, 杨毅, 张志, 王艺云, 林彬, 丁帅. 2011. 西藏甲玛铜多金属矿富银矿体地质特征、银赋存状态及富集机理研究[J]. 地球学报, 32(6): 668-680.
- 蒋少涌, 丁悌平, 万德芳, 魏菊英. 1992. 青城子矿区黑云母和石榴石的地球化学及变质作用的 P-T 条件探讨[J]. 地球学报, 13(1): 71-84.
- 李鸿莉, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 双燕, 李兆丽, 李晓敏, 袁顺达. 2007. 芙蓉锡矿田岭花岗岩黑云母矿物化学组成及

- 其对锡成矿的指示意义[J]. 岩石学报, 23(10): 2605-2614.
- 梁祥济, 王福生, 乔莉. 1995. 桂北雪峰期含锡黑云母花岗岩成因的见证[J]. 地球学报, 16(1): 55-68.
- 刘彬, 马昌前, 刘园园, 熊富浩. 2010. 鄂东南铜山口铜(钼)矿床黑云母矿物化学特征及其对岩石成因与成矿的指示[J]. 岩石矿物学杂志, 29(2): 151-165.
- 柳少波, 王联魁. 1995. 侵入体中黑云母含铜性研究进展[J]. 地质科技情报, 14(3): 67-72.
- 秦克章, 张连昌, 丁奎首, 许英霞, 唐冬梅, 徐兴旺, 马天林, 李光明. 2009. 东天山三岔口铜矿床类型、赋矿岩石成因与矿床矿物学特征[J]. 岩石学报, 25(4): 845-861.
- 秦志鹏, 多吉, 汪雄武, 刘鸿飞, 周云, 彭惠娟. 2012. 西藏甲玛铜多金属矿二长花岗斑岩岩浆-热液过渡特征及成矿意义[J]. 地球学报, 33(4): 501-509.
- 唐菊兴, 邓世林, 郑文宝, 应立娟, 汪雄武, 钟康惠, 秦志鹏, 丁峰, 黎枫佶, 唐晓倩, 钟裕峰, 彭慧娟. 2011. 西藏墨竹工卡县甲玛铜多金属矿床勘查模型[J]. 矿床地质, 30(2): 179-196.
- 唐菊兴, 多吉, 刘鸿飞, 郎兴海, 张金树, 郑文宝, 应立娟. 2012. 冈底斯成矿带东段矿床成矿系列及找矿突破的关键问题研究[J]. 地球学报, 33(4): 393-410.
- 唐菊兴, 王登红, 汪雄武, 钟康惠, 应立娟, 郑文宝, 黎枫佶, 郭娜, 秦志鹏, 姚晓峰, 李磊, 王友, 唐晓倩. 2010. 西藏甲玛铜多金属矿床地质特征及其矿床模型[J]. 地球学报, 31(4): 495-506.
- 唐晓倩, 王国芝, 秦志鹏, 姚晓峰, 周宇雄. 2012. 西藏甲玛铜多金属矿石榴子石矿物学特征及成因意义[J]. 地球学报, 33(4): 633-640.
- 王登红, 唐菊兴, 应立娟, 陈郑辉, 许建祥, 张家菁, 李水如, 曾载淋. 2010. “五层楼+地下室”找矿模型的适用性及其对深部找矿的意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 40(4): 733-738.
- 王登红, 唐菊兴, 应立娟, 林彬, 丁帅. 2011. 西藏甲玛矿区角岩特征及其对深部找矿的意义[J]. 岩石学报, 27(7): 2103-2108.
- 王歲平, 唐菊兴. 2011. 西藏甲玛铜多金属矿床角岩岩石类型、成因意义及隐伏斑岩体定位预测[J]. 矿床地质, 30(6): 1017-1038.
- 熊小林, 石满全, 陈繁荣. 2001. 浅成-次火山岩黑云母 Cu, Au 成矿示踪意义[J]. 矿床地质, 21(2): 107-111.
- 杨敏之. 1964. 我国东北甲区钼矿化有关热液蚀变黑云母的物理-化学性质及其成因[J]. 地质学报, 44(2): 191-212.
- 应立娟, 郑文宝, 王歲平, 冷秋锋, 丁帅. 2012. 西藏甲玛铜多金属矿硫同位素地球化学研究[J]. 地球学报, 33(4): 519-527.
- 郑巧荣. 1983. 由电子探针分析值计算 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [J]. 矿物学报, 1(1): 55-62.
- 郑文宝, 黎枫佶, 唐菊兴, 宋鑫, 郭衍游, 应立娟, 林彬, 唐晓倩. 2010. 西藏墨竹工卡地区甲玛硅卡岩型铜多金属矿体的变化性[J]. 地质通报, 29(10): 1486-1494.
- 周云, 唐菊兴, 秦志鹏, 彭惠娟. 2012. 西藏甲玛铜多金属矿床成因研究——来自流体包裹体的证据[J]. 地球学报, 33(4): 485-500.

References:

- BANKS N G. 1974. Distribution of copper in biotite and biotite alteration products in intrusive rocks near two Arizona porphyry copper deposits[J]. US Geological Survey, 2: 195-211.
- BERNARDO C, GIUSEPPE C, UMBERTO R. 2003. Hydrogen deficiency in Ti-rich biotite from anatexic metapelites (El Joyazo, SE Spain): Crystal-chemical aspects and implications for high-temperature petrogenesis[J]. American Mineralogist, 88(4): 583-595.
- CLARKE D B. 1992. Granitoid Rocks[M]. London: Chapman & Hall: 1-283.
- COOK S S. 1988. Supergene copper mineralization at the Lakeshore mine, Pinal County, Arizona[J]. Economic Geology, 83(2): 297-309.
- EARLEY D III, DYAR M D, ILTON E S, GRANTHEM A A. 1995. The influence of structural fluorine on biotite oxidation in copper-bearing, aqueous solutions at low temperatures and pressures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(12): 2423-2433.
- FIEBIG J, HOEFS J. 2002. Hydrothermal alteration of biotite and plagioclase as inferred from intragranular oxygen isotope- and cation-distribution patterns[J]. European Journal of Mineralogy, 14(1): 49-60.
- FOSTER M D. 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas[J]. Geological Survey Professional Paper, 354: 11-49.
- FU Jin-bao. 1981. Chemical composition of biotite in porphyry copper deposits[J]. Geology and Prospecting, (9): 16-19(in Chinese).
- HARRIS A C, GOLDING S D. 2002. New evidence of magmatic-fluid-related phyllitic alteration: Implications for the genesis of porphyry Cu deposits[J]. Geology, 30(4): 335-338.

- HEBERLEIN D R, FLETCHER W K, GODWIN C I. 1983. Litho-geochemistry of hypogene, supergene and leached cap samples, Berg porphyry copper deposit, British Columbia[J]. *Journal of Geochemistry Exploration*, 19(1-3): 595-609.
- HENDRY D A F, CHIVAS A R, REED S J B, LONG J V P. 1981. Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization, Part , Ion-probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula igneous complex[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78(4): 404-412.
- HONG Da-wei. 1982. Biotites and mineralogical facies from granitic rocks of south China and their relation to the series of mineralization[J]. *Acta Geologica Sinica*, (2): 149-164(in Chinese with English abstract).
- HU Zheng-hua, TANG Ju-xing, DING Feng, ZHENG Wen-bao, DENG Shi-lin, YANG Yi, ZHANG Zhi, WANG Yi-yun, LIN Bin, DING Shuai. 2011. A Study of Features, Modes of Occurrence and Enrichment Mechanism of Silver-rich Ore Bodies in the Jiama Copper-Polymetallic Deposit of Tibet[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 32(6): 668-680(in Chinese with English abstract).
- JACOBS D C, PARRY W T. 1979. Geochemistry of biotite in the Santa Rita porphyry copper deposit, New Mexico[J]. *Economic Geology*, 74(4): 860-887.
- JIANG Shao-yong, DING Ti-ping, WAN De-fang, WEI Ju-ying. 1992. Geochemistry of biotites and garnets from metamorphic rocks and discussion on metamorphism P-T conditions in Qing-Chengzi mining district[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 13(1): 71-84(in Chinese with English abstract).
- KANISAWA S. 1977. Chemical characteristics of biotite and hornblende of the late Mesozoic to early Tertiary granitic rocks in Japan[C]. Proc. 7th CPPP Meeting at Toyama: 194-202.
- KESLER S E, ISSIGONIS M J, BROWNLOW A H, DAMON P E, MOORE W J, NORTHCOTE K E, PRETO V A. 1975. Geochemistry of biotites from mineralized and barren intrusive systems[J]. *Economic Geology*, 70(3): 559-567.
- LI Hong-li, BI Xian-wu, HU Rui-zhong, PENG Jian-tang, SHUANG Yan, LI Zhao-li, LI Xiao-min, YUAN Shun-da. 2007. Mineral chemistry of biotite in the Qitianling granite associated with the Furong tin deposit: Tracing tin mineralization signatures[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2605-2614(in Chinese with English abstract).
- LIANG Ji-xiang, WANG Fu-xiang, QIAO Li. 1995. Genetic Evidence for the Xuefengian Sn-bearing Biotite Granite in North Guangxi[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 16(1):55-68(in Chinese with English abstract).
- LIU Bin, MA Chang-qian, LIU Yuan-yuan, XIONG Fu-hao. 2010. Mineral chemistry of biotites from the Tongshankou Cu-Mo deposit: Implications for petrogenesis and mineralization[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 29(2): 151-165(in Chinese with English abstract).
- LIU Shao-bo, WANG Lian-kui. 1995. Advances in the research of copper in biotites from intrusive rocks[J]. *Geological Science and Technology Information*, 14(3): 67-72(in Chinese with English abstract).
- NACHIT H, IBHI A, ABIA E H, OHOUD M B. 2005. Discrimination entre biotites magmatiques primaires, biotites rééquilibrées et biotites néoformées[J]. *Comptes Rendus Geosciences*, 337(16): 1415-1420.
- OYMAN T. 2010. Geochemistry, mineralogy and genesis of the Ayazmant Fe-Cu skarn deposit in Ayvalik, (Balikesir), Turkey[J]. *Ore Geology Reviews*, 37(3-4): 175-201.
- PARRY W T, NACKOWSKI M P. 1963. Copper, lead, and zinc in biotites from Basin and Range quartz monzonites[J]. *Economic Geology*, 58(7): 1126-1144.
- QIN Ke-zhang, ZHANG Lian-chang, DING Kui-shou, XU Ying-xia, TANG Dong-mei, XU Xing-wang, MA Tian-lin, LI Guang-ming. 2009. Mineralization type, Petrogenesis of ore-bearing intrusions and mineralogical characteristics of Sanchakou copper deposits in eastern Tianshan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(4): 845-861(in Chinese with English abstract).
- QIN Zhi-peng, Dorji, WANG Xiong-wu, LIU Hong-fei, ZHOU Yun, PENG Hui-juan. 2012. Characteristics and Significance of Magmatic-Hydrothermal Transition in Jiama(Gyama) Monzonite Granite-porphyry, Tibet[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 33(4): 501-509(in Chinese with English abstract).
- SHAND S J. 1927. On the Relations between Silica, Alumina, and the Bases in Eruptive Rocks, considered as a means of classification[J]. *Geological Magazine*, 64(10): 446-449.
- SILLITO R H. 2010. Porphyry Copper Systems[J]. *Economic Geology*, 105(1): 3-41.
- STONE D. 2000. Temperature and pressure variations in suites of Archean felsic plutonic rocks, Berens river area, northwest superior province, Ontario, Canada[J]. *The Canadian Mineralogist*, 38(2): 455-470.
- TANG Ju-xing, DENG Shi-lin, ZHENG Wen-bao, YING Li-juan,

- WANG Xiong-wu, ZHONG Kang-hui, QIN Zhi-peng, DING Feng, LI Feng-ji, TANG Xiao-qian, ZHONG Yu-feng and PENG Hui-juan. 2011. An exploration model for Jiama copper polymetallic deposit in Maizhokunggar County, Tibet[J]. Mineral Deposits, 30(2): 179-196(in Chinese with English abstract).
- TANG Ju-xing, Dorji, LIU Hong-fei, LANG Xing-hai, ZHANG Jin-shu, ZHENG Wen-bao, YING Li-juan. 2012. Minerogenetic Series of Ore Deposits in the East Part of the Gangdise Metallogenic Belt[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(4): 393-410(in Chinese with English abstract).
- TANG Ju-xing, WANG Deng-hong, WANG Xiong-wu, ZHONG Kang-hui, YING Li-juan, ZHENG Wen-bao, LI Feng-ji, GUO Na, QIN Zhi-peng, YAO Xiao-feng, LI Lei, WANG You, TANG Xiao-qian. 2010. Geological features and metallogenic model of the Jiama copper-polymetallic deposit in Tibet[J]. Acta Geoscientica Sinica, 31(4): 495-506(in Chinese with English abstract).
- TANG Xiao-qian, WANG Guo-zhi, QIN Zhi-peng, YAO Xiao-feng, ZHOU Yu-xiong. 2012. Mineralogical Characteristics and Genesis of Garnet in the Jiama(Gyama) Copper-Polymetallic Deposit of Tibet[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(4): 633-640(in Chinese with English abstract).
- WANG Deng-hong, TANG Ju-xing, YING Li-juan, CHEN Zheng-hui, XU Jian-xiang, ZHANG Jia-jing, LI Shui-ru, ZENG Zai-lin. 2010. Application of “Five levels + Basement” Model for Prospecting Deposits into Depth[J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 40(4): 733-738(in Chinese with English abstract).
- WANG Deng-hong, TANG Ju-xing, YING Li-juan, LIN Bin, DING Shuai. 2011. Hornfels feature in the Jiama ore deposit, Tibet and its significance on deep prospecting[J]. Acta Petrologica Sinica, 27(7): 2103-2108(in Chinese with English abstract).
- WANG Wei-ping, TANG Ju-xing. 2011. Rock Types and Genetic Significance of Hornfels and Location Prediction of Concealed Porphyry bodies in Jiama Copper Polymetallic Deposit, Tibet[J]. Mineral Deposits, 30(6): 1017-1038(in Chinese with English abstract).
- English abstract).
- WU Chun-ming, PAN Yu-sheng, WANG Kai-yi, ZHANG Jian. 2002. A report on a biotite-calcic hornblende geothermometer[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 76(1): 126-131.
- XIONG Xiao-lin, SHI Man-quan, CHEN Fan-rong. 2001. Biotite as A tracer of Cu and Au mineralization in hypergene-subvolcanic plutons[J]. Mineral Deposits, 21(2): 107-111(in Chinese with English abstract).
- YANG Min-zhi. 1964. The alteration of hydrothermal biotite in disseminated molybdenum deposits, Eastern China[J]. Acta Geologica Sinica, 44(2): 191-212(in Chinese with English abstract).
- YAVUZ F. 2003a. Evaluating micas in petrologic and metallogenic aspect: I-definitions and structure of the computer program MICA⁺[J]. Computers & Geosciences, 29(10): 1203-1213.
- YAVUZ F. 2003b. Evaluating micas in petrologic and metallogenic aspect: Part II-Applications using the computer program Mica⁺[J]. Computers & Geosciences, 29(10): 1215-1228.
- YING Li-juan, ZHENG Wen-bao, WANG Wei-ping, LENG Qiu-feng, DING Shuai. 2012. Stable Isotopes Geochemistry of the Jiama(Gyama) Copper Polymetallic Deposit in Tibet[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(4): 519-527(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Qiao-rong. 1983. Calculation of the Fe³⁺ and Fe²⁺ contents in silicate and Ti-Fe oxide minerals from EMPA data[J]. Acta Mineralogica Sinica, (1): 55-62(in Chinese with English abstract).
- ZHENG Wen-bao, LI Feng-ji, TANG Ju-xing, SONG Xin, GUO Yan-you, YING Li-juan, LIN Bin, TANG Xiao-qian. 2010. Variation of Jiama skarn copper-polymetallic body in Mozugongka area, Tibet, China[J]. Geological Bulletin of China, 29(10): 1486-1494 (in Chinese with English abstract).
- ZHOU Yun, TANG Ju-xing, QIN Zhi-peng, PENG Hui-juan. 2012. A Study of Fluid Inclusions and Their Constraints on the Genesis of the Jiama(Gyama) Copper Polymetallic Deposit in Tibet[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(4): 485-500(in Chinese with English abstract).