

内蒙古迪彦钦阿木斑岩钼矿床绿泥石和绿帘石矿物 化学特征及其成矿指示意义*

王 伟^{1,2}, 冷成彪^{3**}, 张兴春¹, 田振东¹

(1 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2 中国科学院大学, 北京 100049;
3 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘 要 迪彦钦阿木矿床位于大兴安岭中段二连浩特-东乌旗多金属成矿带, 是区内新近发现的一个超大型斑岩钼矿床。为了厘清蚀变矿物的成分对找矿的指示意义, 文章运用电子探针和 LA-ICP-MS 对迪彦钦阿木矿床青磐岩化带绿帘石亚带的绿泥石和绿帘石的主微量元素成分进行了分析。电子探针数据表明, 这些绿泥石属于铁斜绿泥石(辉绿泥石)。绿泥石四面体位置置换为 Al^{IV}对 Si 的替换, 八面体位置置换以 Fe-Mg 相互置换为主; 主量元素除 Fe、Mg 呈现此消彼长的变化外, 其他元素含量变化不大。矿区绿帘石属于普通绿帘石亚族, 由热液交代角闪石和斜长石等矿物形成, 可分为脉状和浸染状绿帘石, 其主量元素含量差别不大。LA-ICP-MS 分析结果显示, 靠近矿体中心的绿泥石具有较高的近端指示元素(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Ga、Sn、Ba)含量以及较高的 Ti/Sr、Ti/Pb、V/Ni 比值, 而离矿体中心较远的绿泥石具有较高的远端指示元素(Li、Na、K、Ni、Sr)含量。绿帘石中成矿金属含量比较低, 离矿体中心较远的绿帘石相对富集 As、Sb、Pb 等元素。此外, 绿帘石中 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{V})$ 以及 Ti/Sr 和 V/Ni 的比值随矿体品位的升高而降低。研究表明, 迪彦钦阿木矿床绿泥石中 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 和 $w(\text{Ga})$ 及 Ti/Sr、Ti/Pb 和 V/Ni 比值, 以及绿帘石中 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 和 $w(\text{Pb})$ 具有指示矿化中心的作用, 而绿帘石中 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{V})$ 以及 Ti/Sr 和 V/Ni 值可以作为寻找斑岩矿床富矿体的指标。迪彦钦阿木矿床中绿泥石和绿帘石的元素变化主要受流体成分、温度、硫逸度、矿物共生组合等因素影响。文章获得的认识或可应用于其他类似斑岩钼矿床(点)的找矿勘探中。

关键词 地球化学; 绿泥石; 绿帘石; 斑岩钼矿床; 迪彦钦阿木

中图分类号: P618.65

文献标志码: A

Mineral chemistry of chlorite and epidote in Diyanqinamu porphyry Mo deposit of Inner Mongolia and its implication for exploration

WANG Wei^{1,2}, LENG ChengBiao³, ZHANG XingChun¹ and TIAN ZhenDong¹

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract

Located in the central part of the Da Hinggan Mountains, the Diyanqinamu deposit is a giant porphyry Mo deposit. In order to clarify the significance of the composition of altered minerals for prospecting, the authors analyzed major and trace element compositions of epidote and chlorite from the epidote sub-zone of propylitic alteration in the Diyanqinamu deposit by electron microprobe analysis and LA-ICP-MS. The EPMA results show that

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:4167030375、42022021)和矿床地球化学国家重点实验开放基金(编号:201808)的共同资助

第一作者简介 王 伟, 1996年生, 女, 硕士研究生, 地球化学专业。Email: wangwei@mail.gyig.ac.cn

** 通讯作者 冷成彪, 1982年生, 男, 教授, 从事矿床地球化学方面的科研与教学工作。Email: lcb8207@163.com

收稿日期 2020-09-29; 改回日期 2020-12-11。赵海杰编辑。

the chlorite in the propylitic alteration zone can be categorized as diabantite. The replacement of Si by Al^{IV} is the major substitution in the tetrahedral site, while in the octahedral site, Mg and Fe are mutually replaced. Except for Fe and Mg, the variations of major elements are not significant. The epidote belongs to pistacite, which is formed by hydrothermal replacement of amphibole and plagioclase and occurs either as veins or as disseminations in wall rocks, and there are no pronounced variations of the major elements. LA-ICP-MS analyses indicate that the proximal pathfinder elements (i.e., Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Ga, Sn and Ba) and Ti/Sr, Ti/Pb and V/Ni ratios are high in chlorite near the orebody center. Distal pathfinder elements (i.e., Li, Na, K, Ni and Sr) are enriched in chlorite in more distal parts outside the center. Epidote contains relatively low content of metals of economic significance in Diyanqinamu, while epidote far from the center is characterized by higher content of As, Sb and Pb. The content of Cr, Ti and V, and ratios of Ti/Sr and V/Ni decrease with the decrease of ore grade. To sum up, the content of Ti, V and Ga, the Ti/Sr, Ti/Pb, V/Ni ratios of chlorite, and As, Pb and Sb of epidote in propylitic zone of the Diyanqinamu porphyry Mo deposit could serve as potential indicators of mineralization center, while the content of Cr, Ti, V and ratios of Ti/Sr, V/Ni in epidote could be indicators of fertile orebodies. The element content of chlorite and epidote in the Diyanqinamu deposit is mainly affected by fluid composition, temperature, sulfur fugacity and mineral assemblage. The present study could probably also be applied to other similar porphyry Mo systems, thus providing useful guidelines for further exploration.

Key words: geochemistry, chlorite, epidote, Mo deposit, Diyanqinamu porphyry

近年来,随着找矿工作的广泛开展与不断深入,矿产资源的勘探已经从寻找露天或近地表矿转变为对埋藏更深的隐伏矿的勘查,这对勘探技术提出了相当大的挑战,需要大量的探索和研究(Holliday et al., 2007; Cooke et al., 2020; Orovan et al., 2020)。近40年来,学者们针对钾化带中的金红石、青磐岩化带中的绿泥石和绿帘石、绢英岩化带中的绢云母等矿物,开展了大量的原位微区成分分析或短波红外光谱分析,总结了相应的找矿指标,提升了矿物地球化学探针在斑岩矿床发现过程中的贡献(Williams et al., 1977; Czamanske et al., 1981; Yang et al., 2005; 张乐骏等, 2017; 田丰等, 2019)。

绿帘石和绿泥石除了作为主要造岩矿物,在矿脉中也十分常见,它们普遍产于不同阶段不同尺度的变质岩、火山岩和热液蚀变岩中。目前对绿帘石和绿泥石的微量元素地球化学特征已有大量研究(Franz et al., 2004; Frei et al., 2004; Cao et al., 2014; Guastoni et al., 2016; Xiao et al., 2020)。典型斑岩矿床具有特征性的围岩蚀变分带模式,青磐岩化带以出现绿帘石、绿泥石和方解石等矿物为特征(Lowell et al., 1970; Sillitoe, 2010),分布范围广泛,可延伸至矿化中心10 km以外之远,因此,绿泥石和绿帘石作为青磐岩化带的标志性矿物是研究矿物微量元素与矿化中心关系的良好对象。鉴于此,国内外许多学者对斑岩矿床中的绿泥石和绿帘石开展了研究,发

现它们的主、微量元素变化特征有助于指导找矿(Cooke et al., 2014; Wilkinson et al., 2015; 杨超等, 2015; Xiao et al., 2018a; 2018b; 何光辉等, 2018; 张佳佳等, 2019; Baker et al., 2020)。例如, Cooke等(2014)对菲律宾Baguio斑岩矿床中青磐岩化蚀变带的绿帘石进行LA-ICP-MS成分分析,发现绿帘石随距离斑岩矿床中心的远近而表现出不同的元素成分特征,并把它们作为勘查斑岩体位置的重要指标。Wilkinson等(2015)对Batu Hijou斑岩矿床青磐岩化带的绿泥石进行主、微量元素含量分析,发现绿泥石地球化学特征的空间变化规律可以指示矿化中心和矿化强度,并据此拟定了绿泥石中元素比值与其距矿床中心距离之间的关系式: $X=[\ln(R/a)]/b$ (X 为距矿床中心距离; R 为绿泥石中元素比值; a 、 b 为拟合的常数)。前人基于以上研究成果对美国Resolution超大型斑岩矿床进行了盲测检验,所预测矿体位置与实际矿体距离相差不到100 m(Cooke et al., 2020)。除此之外,发育于澳大利亚南威尔士晚奥陶世—早志留世Northparkes斑岩Cu-Au矿床(Pacey et al., 2020b),智利北部Collahuasi地区晚始新世—渐新世斑岩Cu-Mo、浅成低温Cu-(Au-Ag)矿床(Baker et al., 2020)以及El-Teniente晚中新世斑岩Cu-Mo矿床(Wilkinson et al., 2020)中的绿泥石或绿帘石的化学成分均表现出相似的地球化学特征。

虽然前人已对以Cu为主要矿化金属的斑岩矿

床开展了大量研究,但是针对以Mo为主的斑岩矿床的研究明显不足。二者在金属物质来源、流体性质、蚀变和脉体类型等方面均存在一定的差异(Seedorff et al., 2005; Vignerese, 2007),这些差异是否会对青磐岩化带中绿泥石和绿帘石的元素变化特征造成影响尚不清楚。为了进一步探讨绿泥石和绿帘石的微量元素对指导找矿勘探的有效性,本文以迪彦钦阿木斑岩钼矿床为对象进行验证。

迪彦钦阿木钼矿床位于兴蒙造山带东段,属于典型的超大型斑岩钼矿床。矿区探明钼金属量达77.8万t,平均品位为0.097%(Leng et al., 2015)。前人主要对迪彦钦阿木矿床的成矿时代、成矿金属来源、成矿流体及矿床成因等开展研究(Sun et al., 2014; 2015; Leng et al., 2015; Wang et al., 2017; 王瑞良等, 2018),而对蚀变矿物(如绿泥石、绿帘石)的研究还较为缺乏。迪彦钦阿木矿区发育大量绿帘石脉及蚀变绿帘石、绿泥石集合体颗粒(Leng et al., 2015),为研究蚀变矿物化学特征提供了较好的物质条件。本文对不同位置、不同品位的矿体中的绿帘石和绿泥石开展了详细的主、微量元素分析,探讨了矿物微量元素对矿产勘查与预测的指导意义。

1 地质背景

1.1 区域地质

迪彦钦阿木钼矿床位于华北板块与西伯利亚板块之间的内蒙古兴安造山带内(聂凤军等, 2007; 刘翠等, 2011),属于二连浩特-东乌旗成矿带中沙麦-吉林宝丽格-朝不愣古生代一中生代铜、铅、锌、金、银、锡、铬、钼成矿带。区内大部分被第四系覆盖,地层连续性较差。出露的最古老地层为下古生界奥陶系,为本区多金属矿的主要赋矿层位之一,主要岩性为碎屑岩、碳酸盐岩、火山沉积岩及板岩。志留系为浅海相碎屑岩泥岩、板岩。上古生界包括泥盆系凝灰质砂岩、凝灰质粉砂岩、泥质板岩、角闪绿泥片岩、浅海相泥岩、碳酸盐岩、碎屑岩,二叠系海相碎屑岩和火山沉积岩。中生界主要为侏罗系中酸性-中基性-酸性的火山熔岩及碎屑岩,白垩系中酸性火山碎屑岩及泥质粉砂岩,缺乏三叠系。新生界为新近系砂砾岩和第四系沉积物(图1)(Leng et al., 2015)。

二连浩特-东乌旗穆沁旗地区由于受到西伯利亚板块、古蒙古地块和华北板块多期次俯冲、碰撞的影响,形成了不同期次、不同岩石类型的侵入体,其

中以海西期花岗岩类侵入体最为发育,且与金属矿床具有密切的时空关系。海西期侵入岩岩石类型有黑云母花岗岩、二长花岗岩、钾长花岗岩、辉长岩等。印支期侵入体主要是石英闪长玢岩、黑云母花岗岩。燕山期侵入体以酸性和中酸性为主,中基性岩少见,分布广泛,常与海西期花岗岩构成复式侵入体。

受海西期和燕山期构造活动影响,区内褶皱、断裂发育,形成了NE向、NEE向构造格局,与侵入体展布方向基本一致。主要断裂构造包括二连-贺根山深断裂带、东乌旗-伊和沙巴尔深大断裂、白音呼布-满都宝力格断裂、巴润沙巴尔-朝不愣北大断裂和朝不愣西-乌拉盖断裂和巴彦毛都韧性剪切带(图1)(Leng et al., 2015)。区内矿产资源丰富,主要矿种有金、银、铜、铁、锌、铅、钨、钼等(聂凤军等, 2007)。

1.2 矿床地质特征

矿区地层较为简单,主要为奥陶系汉乌拉组和侏罗系查干诺尔组,其中汉乌拉组主要岩性为凝灰质砂岩、凝灰质板岩、硅质岩;查干诺尔组为火山角砾岩、凝灰岩、安山岩和英安岩,为中基性-酸性熔岩及火山碎屑岩组合。迪彦钦阿木钼矿主要赋存于查干诺尔组中。

矿区围岩蚀变广泛发育(图2),目前已识别的热液蚀变类型主要包括钾化、硅化、黄铁矿化、萤石化、碳酸盐化、磁铁矿化和青磐岩化等。钾化是成矿早期的产物,以钾长石脉或黑云母化的形式产于围岩中,成矿前期的钾化贫矿,不含辉钼矿,被后期石英-钾长石-辉钼矿脉切穿(图3a),成矿期钾长石与辉钼矿共生(图3b)。矿区细晶花岗岩体发育石英脉(图3c)和石英-辉钼矿脉(图3d),辉钼矿主要以石英-辉钼矿脉产出(图3e)。萤石、黄铁矿和方解石见于各期次脉体中(图3f-i),黄铁矿呈团块状或浸染状分布,常与磁铁矿共生(图3g),在成矿晚期存在大量方解石脉(图3h)。矿区围岩主要为安山岩,大面积发育青磐岩化,以绿帘石化和绿泥石化为主,绿帘石呈脉状或浸染状交代富钙的斜长石和角闪石(图3j,k,l)。

根据岩芯样品的脉系穿插关系、矿物共生组合、矿化类型、薄片显微镜下观察及扫描电镜分析,结合前人研究工作,将迪彦钦阿木矿区热液活动分为5个阶段,矿物生成顺序见表1。热液演化划分以下5个阶段:

(1) 成矿前:发育贫矿石英-钾长石-萤石±方解石±磁铁矿±赤铁矿±绿帘石±绿泥石±黄铁矿脉,此阶段未见辉钼矿(图3a,4a)。热液处于较氧化的环境,

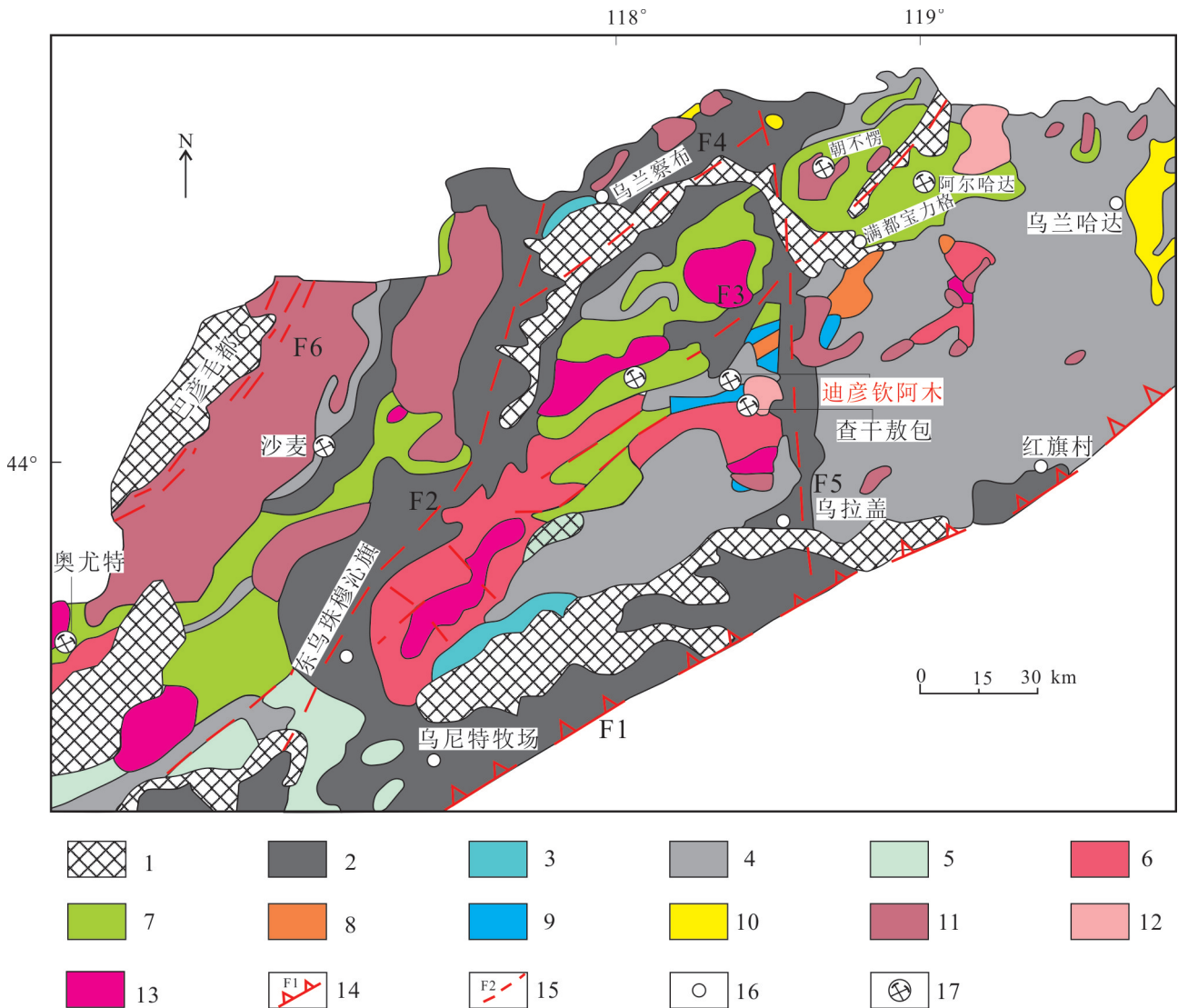


图1 内蒙古迪彦钦阿木钼矿区域地质图(据张昊等,2016修改)

1—第四系沉积物;2—新近系砂砾岩;3—白垩系火山碎屑岩;4—侏罗系火山熔岩及碎屑岩;5—二叠系海相碎屑岩及火山沉积岩;6—石炭系安山质火山岩;7—泥盆系凝灰质砂岩、泥岩、碳酸盐岩;8—志留系海相碎屑岩、板岩;9—奥陶系碎屑岩、碳酸盐岩及火山沉积岩;10—更新世玄武岩;11—燕山期花岗岩;12—印支期花岗岩;13—海西期花岗岩;14—板块缝合线;15—断层及编号;16—地名;17—矿床
 F1—二连-贺根山断裂;F2—东乌旗-伊和沙巴尔深大断裂;F3—白音呼布-满都宝力格大断裂;F4—巴润沙巴尔-朝不楞北大断裂;
 F5—朝不楞西-乌拉盖断裂;F6—巴彦毛都韧性剪切带

Fig. 1 Regional geological map of the Diyanqinamu molybdenum deposit, Inner Mongolia (modified after Zhang et al., 2016)

1—Quaternary sediments; 2—Neogene sand conglomerate; 3—Cretaceous pyroclastic rock; 4—Jurassic volcanic lava and clastic rock; 5—Permian marine clastic rocks and volcanic sedimentary rocks; 6—Carboniferous volcanic rocks; 7—Devonian tuffaceous sandstone, mudstone, carbonate rock; 8—Silurian marine clastic rock and slate; 9—Ordovician clastic rocks, carbonate rocks and volcanic sedimentary rocks; 10—Pleistocene basalt; 11—Yanshan granites; 12—Indosinian granites; 13—Hercynian granites; 14—Plate suture; 15—Fault and its number; 16—Location; 17—Deposit
 F1—Erlian-Hegenshan deep fracture; F2—Dongwuqi-Yiheshabaer deep fracture; F3—Baiyinhubu-Mandubaolige deep fracture; F4—Barunshabaer-Chaobulengbei deep fracture; F5—Chaobulengxi-Wulagai deep fracture; F6—Bayanmaodu-ductile shear zone

大量发育磁铁矿,呈浸染状或脉状分布(图3g、4b、c)。

(2) 成矿早期:钾化(图3b)和青磐岩化,表现为石英-钾长石-方解石-辉钼矿±黑云母±磁铁矿±赤铁矿±绿

泥石±绿帘石±黄铁矿脉大量产出,常被后期石英-辉钼矿脉切穿,见辉钼矿与磁铁矿、赤铁矿共生。

(3) 主成矿期:辉钼矿呈鳞片状集合体或他形

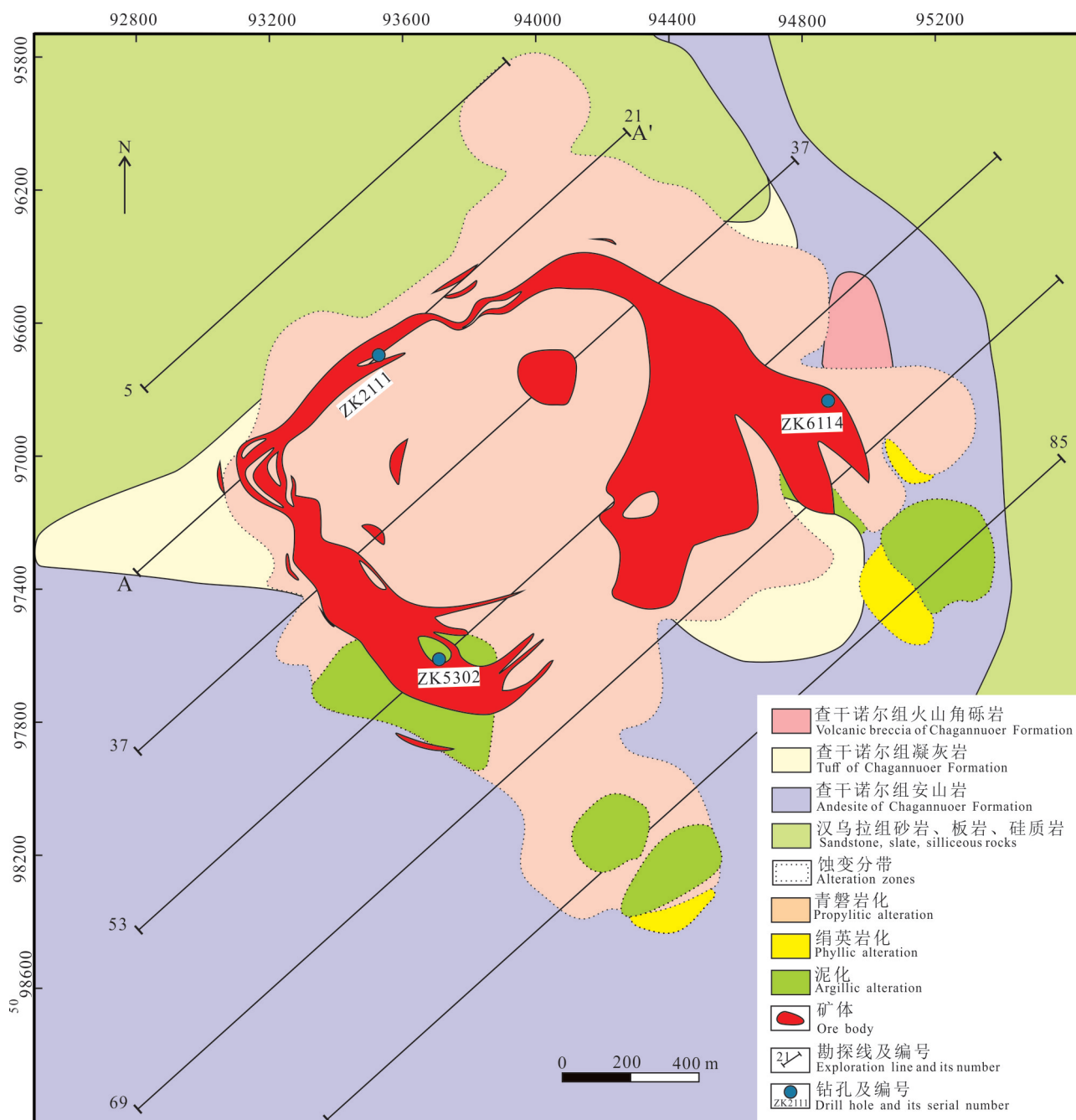


图 2 迪彦钦阿木矿区热液蚀变分布图(据 Leng et al., 2015 修改)

Fig. 2 Hydrothermal alteration zonation at the Diyanqinamu deposit (modified after Leng et al., 2015)

粒状产出,局部可与白钨矿共生(图 4d、e),以石英-辉钼矿脉最为发育(图 3e)。

(4) 成矿晚期:该阶段出现较多硫化物,如黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等,含少量辉钼矿。矿物共生组合为石英-萤石-黄铁矿-方解石±黄铜矿±辉钼矿±方铅矿±闪锌矿(图 3i)。

(5) 成矿期后:矿物组合为石英-方解石-萤石±

黄铁矿(图 3h、4f),该阶段未见辉钼矿产出。

2 样品描述及分析方法

本次研究主要选取了 ZK2111 钻孔中不同深度的 19 个样品制成探针片进行绿帘石和绿泥石的主、微量元素分析测试,采样位置见图 5,样品包含了无

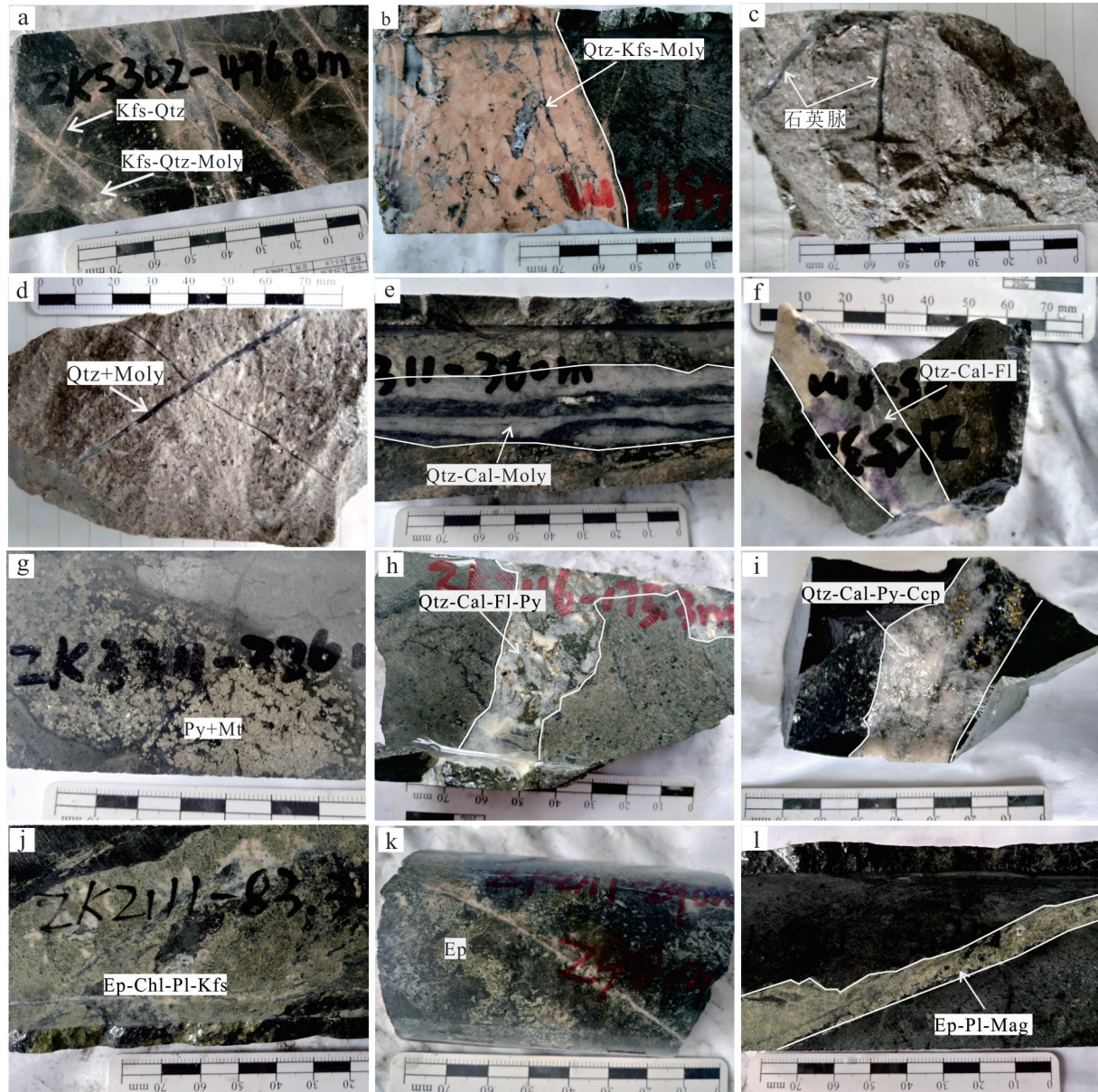


图3 迪彦钦阿木矿床蚀变岩石手标本照片

- a. 早期贫矿钾长石脉被含矿钾长石脉穿切; b. 含矿石英-钾长石-辉钼矿脉; c. 矿区细晶花岗岩中石英脉; d. 细晶花岗岩中石英脉被石英-辉钼矿切穿; e. 石英-方解石-辉钼矿脉; f. 石英-方解石-萤石脉; g. 团块状黄铁矿和磁铁矿共生; h. 石英-方解石-萤石-黄铁矿脉; i. 石英-方解石-黄铁矿-黄铜矿脉; j. 绿帘石-绿泥石-钾长石脉; k. 青磐岩化安山岩; l. 绿帘石-斜长石-磁铁矿脉
矿物缩写: Cal—方解石; Ccp—黄铜矿; Chl—绿泥石; Ep—绿帘石; Fl—萤石; Kfs—钾长石; Moly—辉钼矿; Mt—磁铁矿; Pl—斜长石; Py—黄铁矿; Qtz—石英

Fig. 3 Hand specimens of altered rocks at Diyanqinamu

- a. Late Kfs-Qtz-Moly vein crosscutting early barren ore Kfs veinlets; b. Qtz-Kfs-Moly vein; c. Qtz veinlets in aplitic granite in the mining area; d. Qtz-Moly veinlet crosscutting early Qtz veinlet in aplitic granite; e. Qtz-Cal-Moly vein; f. Qtz-Cal-Fl vein; g. Massive pyrite coexisting with magnetite; h. Qtz-Cal-Fl-Py vein; i. Qtz-Cal-Py-Ccp vein; j. Ep-Chl-Kfs vein; k. propylitic andesite; l. Ep-Pl-Mag vein
Mineral abbreviations: Cal—Calcite; Ccp—Chalcopyrite; Chl—Chlorite; Ep—Epidote; Fl—Fluorite; Kfs—K-feldspar; Moly—Molybdenite; Pl—Plagioclase; Py—Pyrite; Qtz—Quartz

矿、品位为 $w(\text{Mo})=0.015\% \sim 0.03\%$ 、品位为 $w(\text{Mo})=0.03\% \sim 0.06\%$ 和品位为 $w(\text{Mo}) > 0.06\%$ 共4种不同品

位的矿体, 对应样品编号为 Chl/Ep-1、Chl/Ep-2、Chl/Ep-3、Chl/Ep-4。钻孔 ZK2111 处于青磐岩化蚀变带

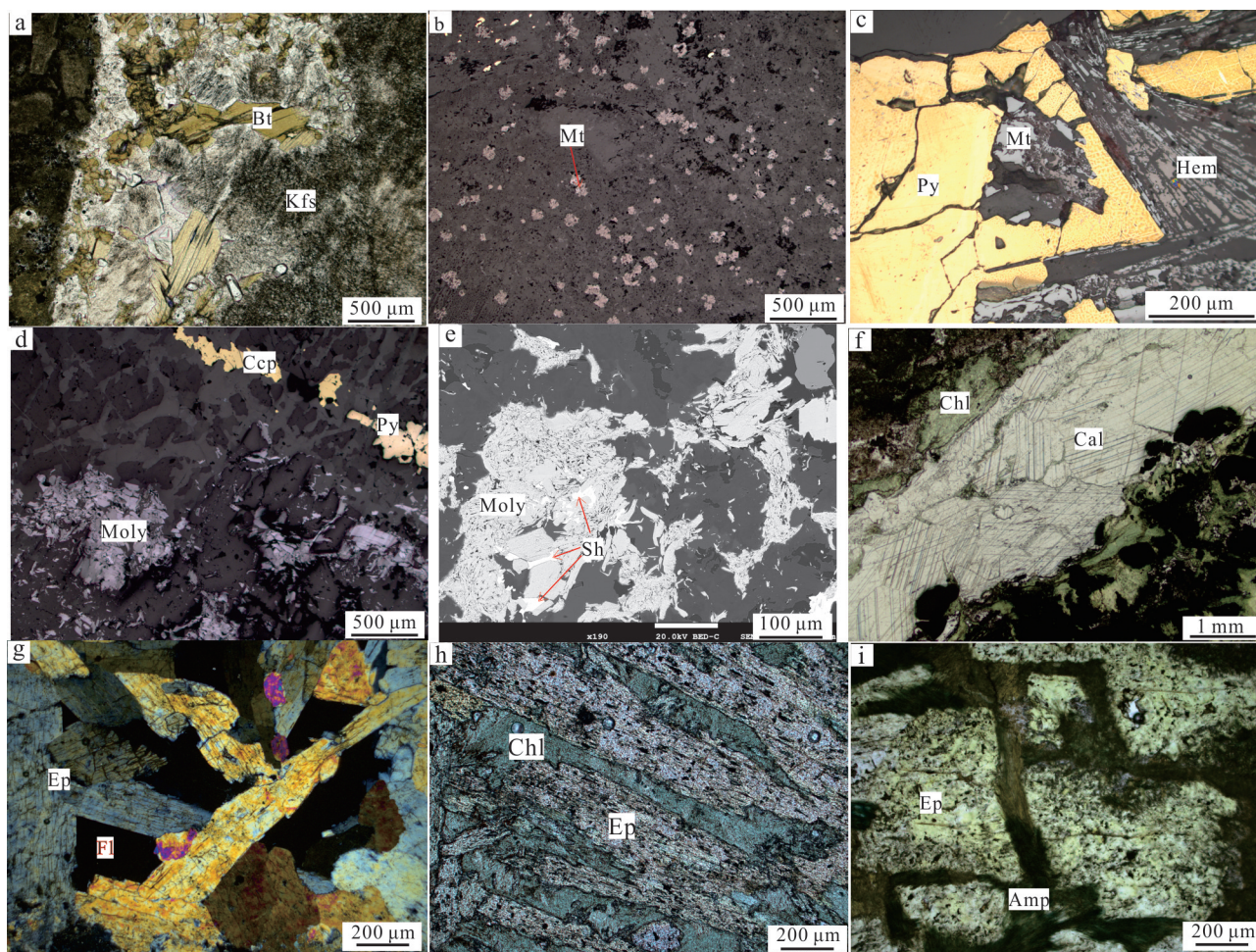


图 4 迪彦钦阿木矿床热液蚀变显微镜照片

a. 黑云母-钾长石(单偏光); b. 浸染状磁铁矿(反射光); c. 磁铁矿-赤铁矿-黄铁矿集合体(反射光); d. 鳞片状辉钼矿(反射光); e. 辉钼矿与白钨矿共生(BSE); f. 方解石脉(单偏光); g. 柱状绿帘石(正交偏光); h. 绿帘石-绿泥石(单偏光); i. 绿帘石交代角闪石(单偏光)
矿物缩写: Bt—黑云母; Hem—赤铁矿; Mt—磁铁矿; Sh—白钨矿, 其他矿物缩写与图 3 相同

Fig. 4 Microphotographs of different hydrothermal alteration types at Diyanqinamu deposit

a. Bt-Kfs assemblage (plainlight); b. Disseminated magnetite (reflected light); c. Mt-Hem-Py assemblage (reflected light); d. Flaky molybdenite (reflected light); e. Molybdenite coexisting with sheelite (BSE image); f. Calcite vein (plainlight); g. Columnar epidote (crossed nicols); h. Ep-Chl assemblage (plainlight); i. Amphibole replaced by epidote (plainlight)

Mineral abbreviations: Bt—Biotete; Hem—Hematite; Mt—Magnetite; Sh—Sheelite, Other abbreviations as for Fig. 3

(图 2), 所采样品均属于青磐岩化阶段的产物。

斑岩矿床青磐岩化带可划分为 3 个亚带: ① 接近钾化带的阳起石亚带, 矿物组合为阳起石-绿帘石-绿泥石-黄铁矿-钠长石-方解石; ② 绿帘石亚带, 矿物组合为绿帘石-绿泥石-黄铁矿-钠长石±赤铁矿; ③ 绿泥石亚带, 绿泥石-黄铁矿-钠长石-方解石±葡萄石±沸石为主要矿物 (Holliday et al., 2007; Cook et al., 2014)。通过手标本和镜下观察以及扫描电镜分析, 发现样品的矿物共生组合为绿帘石-绿泥石-钠长石±方解石±萤石±磁铁矿±黄铁矿, 且不见阳起石, 绿

泥石含量较少, 主要为绿帘石, 属绿帘石亚带。根据产状特征, 将绿帘石和绿泥石分为充填型和交代型 (图 3j、l), 充填型绿帘石呈脉状充填于岩石裂隙中, 脉体中常含有石英、萤石、斜长石、方解石、白云石和黄铁矿等。交代型绿帘石由斜长石和角闪石等蚀变形成。绿帘石为草绿色, 柱状, 自形-半自形结构, 成分较为均一, 无明显的环境带结构 (图 4g~i)。只观察到交代型绿泥石, 他形结构, 矿物颗粒较小 (图 4h、i)。

绿泥石和绿帘石的主量和微量元素在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完

表1 迪彦钦阿木矿床矿物生成顺序表
Table 1 Mineral formation sequence of the Diyanqinamu deposit

矿物	成矿阶段				
	I	II	III	IV	V
石英	—————				
钾长石	—————				
方解石	—————				
绿帘石	—————				
绿泥石	—————				
萤石	—————				
黑云母	—————				
绢云母		—————			
硬石膏	—————				
金红石		•••••			
磷灰石			•••••		
磁铁矿	—————				
赤铁矿	—————				
黄铁矿	—————				
辉钼矿		—————			•
黄铜矿		—————			
白钨矿		•	•••••		
闪锌矿				•••••	
方铅矿				•••••	

————— 主要生成阶段 ————— 次要生成阶段 ••••• 仅局部出现

成。分别采用电子探针分析(EPMA)和激光剥蚀等离子质谱分析法(LA-ICP-MS)。首先在显微镜下仔细观察,确定待测样品点的位置并做标记,然后对光片进行喷碳并在电子探针仪器上完成成分分析。所用仪器为JEOL JXA-8230,波谱分析的测试条件为加速电压25 kV,电流10 nA,电子束束斑直径为1 μm,原始数据采用ZAF方法校正。激光剥蚀等离子质谱分析(LA-ICP-MS)采用激光剥蚀孔径44 μm,激光脉冲为5 Hz,采用He作为剥蚀物质的载气,采用NIST610及612做外标,以探针分析的Al含量作内标,对相应样品的激光探针分析值进行校正,且激光剥蚀的位置与电子探针的位置对应。分析元素包括Li、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Sb、Ba、Hf、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、U。在进行LA数据结果处理时,

选取较平直稳定的信号区间,在后期数据分析时具有异常峰值的范围不纳入计算,以保证数据质量。

3 分析结果

绿帘石和绿泥石的结构复杂,由斜长石和角闪石等蚀变而来,蚀变不完整时常与原矿物共生,并且常含矿物包体,在进行EPMA和LA-ICP-MS分析时,这些杂质矿物将会影响待测矿物的成分。根据Foster(1962)提出的标准,当 $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}) < 0.5\%$ 时,表明绿泥石测点未受到其他矿物包裹体污染。通常情况下绿帘石的 $w(\text{Na}) \leq 1000 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{K}) \leq 1000 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ti}) \leq 1000 \times 10^{-6}$,绿泥石的 $w(\text{K}) \leq 1000 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ti}) \leq 1000 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Zr}) \leq 2 \times 10^{-6}$ (Xiao et al., 2018b),因此,本次研究所选取的绿帘石和绿泥石测点数据均在以上范围以内,已剔除异常数据测点。

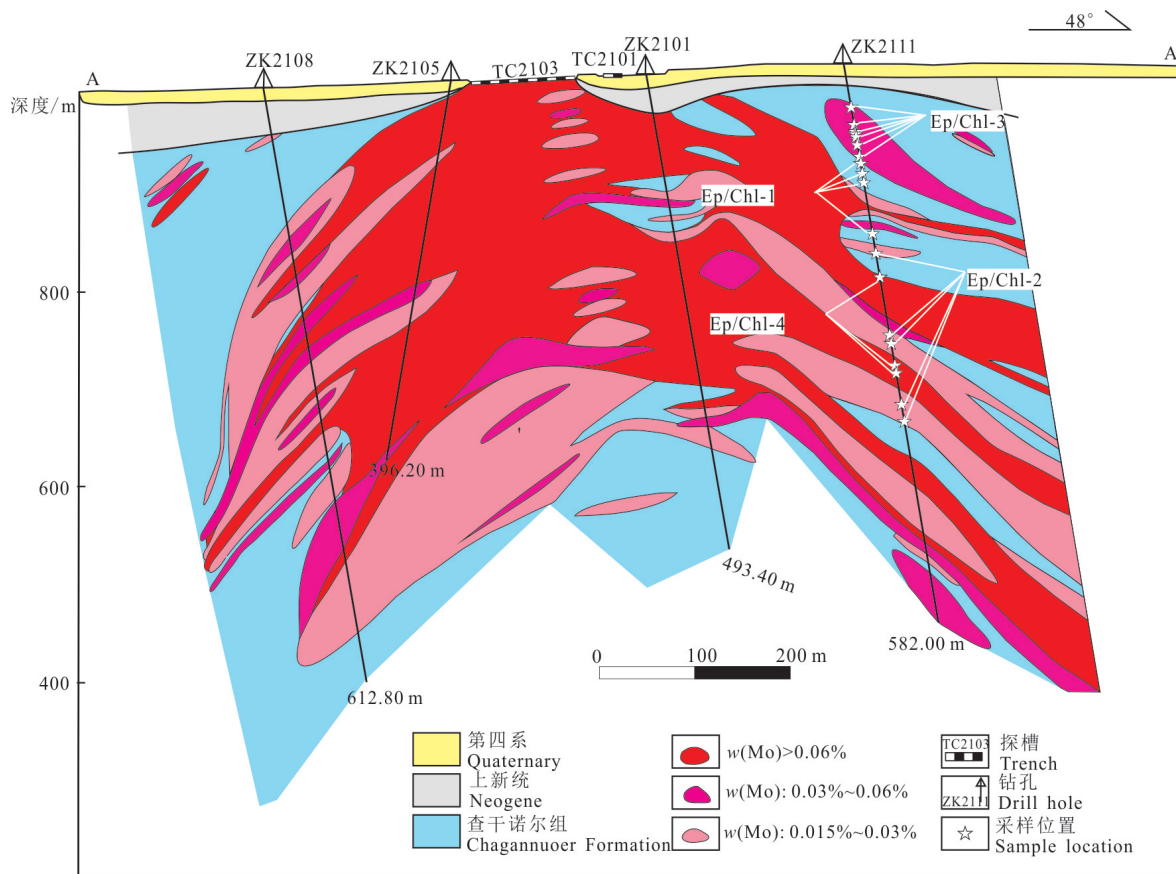


图5 迪彦钦阿木矿区 21 号勘探线地质简图(据 Leng et al., 2015 修改)

Fig.5 Sketch of prospecting line 21 of Diyanqinamu deposit (modified after Leng et al., 2015)

3.1 主量元素

绿泥石电子探针分析及结构式计算结果见表 2。结构式基于 14 个氧原子计算,根据郑巧荣(1983)电价差位法计算 Fe 离子均为二价。分析结果显示,不同样品中绿泥石 $w(\text{SiO}_2)$ 和 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 基本不变, $w(\text{SiO}_2)=28.60\% \sim 31.39\%$, 平均 29.47% , $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=13.46\% \sim 14.88\%$, 平均 14.15% ; $w(\text{FeO})$ 和 $w(\text{MgO})$ 有所波动, $w(\text{FeO})=18.04\% \sim 26.00\%$, 平均 23.20% , $w(\text{MgO})=14.49\% \sim 21.75\%$, 平均 17.28% , 但 $w(\text{MgO} + \text{FeO})(37.95\% \sim 41.52\%)$ 值较稳定, 呈现出此消彼长的现象, 说明在绿泥石中 Fe 和 Mg 置换较普遍(田振东等, 2018)。 $w(\text{Fe})/w(\text{Fe} + \text{Mg})=0.32 \sim 0.50$, $w(\text{K}_2\text{O})$ 、 $w(\text{CaO})$ 、 $w(\text{MoO}_3)$ 、 $w(\text{PbO})$ 、 $w(\text{TiO})$ 、 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{SrO})$ 和 $w(\text{MnO})$ 均较低。根据 Deer (1962) 对绿泥石的分类方案, 所测绿泥石均属于铁斜绿泥石(辉绿泥石)(图 6), $n(\text{Si})=3.09 \sim 3.23$ a.p.f.u., $n(\text{Fe})=1.55 \sim 2.36$ a.p.f.u., 这种绿泥石在自然界中较为少见, Si 含量较高(Foster, 1962; 罗谷风等, 2001)。

绿泥石中常出现离子间的相互置换, 通常情况下 Al 置换四面体配位上的 Si 和八面体配位上的 Mg 和 Fe, 形成四次配位 Al^{IV} 和六次配位 Al^{VI} , Mg 和 Fe

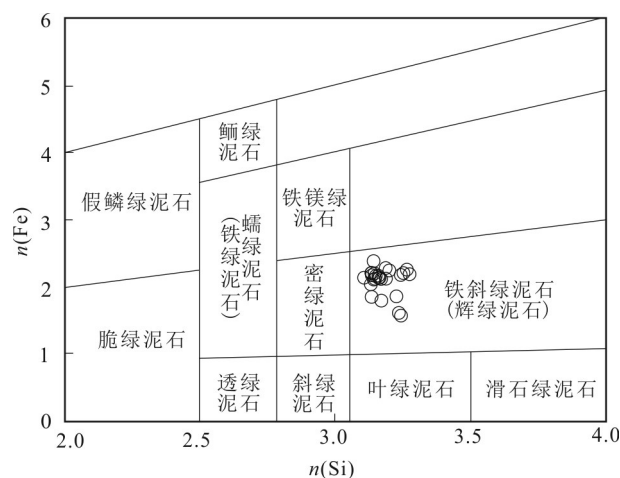


图6 绿泥石的分类(据 Deer et al., 1962)

Fig. 6 Classification diagram of chlorite (after Deer et al., 1962)

表2 绿泥石化学成分电子探针分析结果

Table 2 Electron microprobe analyses results of chlorites

绿泥石分类	样品编号	点数	w(B)/%							合计	
			SrO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO		
Chl-1	ZK2111-113.6	3	最小值	0.08	0.02	29.79	13.88	19.95	20.55	0.71	84.98
			最大值	0.13	0.05	30.72	14.25	20.07	21.14	0.81	87.17
			平均值	0.10	0.03	30.26	14.08	20.03	20.90	0.75	86.15
Chl-2	ZK2111-281.1	11	最小值	0.05	0	28.69	13.92	16.96	23.22	0.76	83.60
			最大值	0.15	0.11	29.52	14.75	17.91	24.53	0.87	87.84
			平均值	0.10	0.04	29.06	14.34	17.20	23.86	0.82	85.42
Chl-3	ZK2111-83.3	9	最小值	0.05	b.d.	28.60	14.88	14.80	26.00	0.95	85.28
			最大值	0.13	0.19	30.05	14.22	17.95	24.95	4.35	91.84
			平均值	0.05	0.08	29.50	13.80	15.95	23.99	2.47	85.84
Chl-4	ZK2111-96	1	0.15	0.04	30.33	14.56	19.91	18.04	1.12	84.15	
Chl-4	ZK2111-370.8	1	0.13	0.05	31.39	14.17	21.75	18.14	0.96	86.59	

绿泥石分类	样品编号	点数	以14个O原子为基准的离子数									
			Sr	Ca	Si	Al ^{VI}	Al ^{IV}	Mg	Fe ²⁺	Mn	Fe/(Fe+Mg)	
Chl-1	ZK2111-113.6	3	最小值	0.01	0	3.17	0.90	0.83	3.10	1.79	0.06	0.36
			最大值	0.01	0.01	3.21	0.91	0.87	3.14	1.84	0.07	0.37
			平均值	0.01	0	3.17	0.90	0.83	3.12	1.82	0.07	0.37
Chl-2	ZK2111-281.1	11	最小值	0	0	3.10	0.92	0.85	2.71	2.10	0.07	0.42
			最大值	0.01	0.01	3.16	0.99	0.90	2.84	2.20	0.08	0.45
			平均值	0.01	0.01	3.13	0.95	0.87	2.76	2.14	0.08	0.44
Chl-3	ZK2111-83.3	9	最小值	0	b.d.	3.12	1.03	0.88	2.40	2.36	0.09	0.50
			最大值	0.01	0.02	3.24	1.01	0.87	2.87	2.26	0.40	0.49
			平均值	0.01	0.01	3.19	0.95	0.81	2.57	2.16	0.23	0.46
Chl-4	ZK2111-96	1	0.01	0.01	3.21	1.02	0.79	3.13	1.59	0.10	0.34	
Chl-4	ZK2111-370.8	1	0.01	0.01	3.22	0.93	0.78	3.32	1.55	0.08	0.32	

注:FeO代表FeO^T;b.d.表示低于检测限,余同。Chl-1,Chl-2,Ep-1,Ep-2,Ep-3,Ep-4分别对应无矿($w(\text{Mo}) < 0.015\%$)、 $w(\text{Mo}) = 0.015\% \sim 0.03\%$ 、 $w(\text{Mo}) = 0.03\% \sim 0.06\%$ 和 $w(\text{Mo}) > 0.06\%$ 的绿泥石和绿帘石。

之间可任意比例相互置换。在Al^{IV}-Si图解(图7a)中两者呈现明显负相关关系,说明在绿泥石中大量存在Al^{IV}对Si的置换现象,在Fe-Mg图解(图7b)中两者呈负相关,说明除了Al^{IV}和Si的置换,还存在Mg和Fe之间的置换。在Al^{IV}-Al^{VI}图解(图7c)中,Al^{IV}和Al^{VI}之间存在较弱的负相关关系,说明在Al^{IV}对Si进行置换时,Fe-Mg会对Al^{VI}少量的替换。Kranidiotis等(1987)研究发现,绿泥石Al^{IV}会随着 $w(\text{Fe})/w(\text{Fe}+\text{Mg})$ 值的升高而升高,即Al^{IV}-Si置换的同时会发生Fe-Mg置换,使更多的Fe置换Mg进入绿泥石,但在Al^{IV}-(Fe)/ $w(\text{Fe}+\text{Mg})$ 图解(图7d)中,二者并没有表现出明显的关系。由此可知,绿泥石中主要发生Al对四面体配位上Si的置换和Fe-Mg之间的相互置换,Al^{IV}含量不受 $w(\text{Fe})/w(\text{Fe}+\text{Mg})$ 比值影响。

绿帘石电子探针分析及结构式计算结果见表3。绿帘石结构式基于12.5个氧原子计算,根据郑巧荣(1983)电价差位法计算Fe离子均为三价。分析结果显示,不同品位矿体中绿帘石的主量元素含量相似,其中 $w(\text{SiO}_2) = 35.65\% \sim 40.06\%$,平均36.93%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 16.91\% \sim 22.16\%$,平均18.63%, $w(\text{CaO}) = 21.80\% \sim 24.36\%$,平均23.34%。由于绿帘石中的Fe均为三价铁,经换算得到 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 8.46\% \sim 16.01\%$,平均13.40%。Fe₂O₃与Al₂O₃呈现此消彼长的趋势,在绿帘石结构中Fe-Al可以任意比例替换(Frei et al., 2004)。根据Armbruster等(2006)对绿帘石的分类,所测绿帘石均属于普通绿帘石(pistacite)。X_(Fe)=Fe/(Fe+Al)=0.198~0.373,平均值为0.315,分子式近似看作Ca₂Fe³⁺Al₂[Si₂O₇][SiO₄]O(OH)。

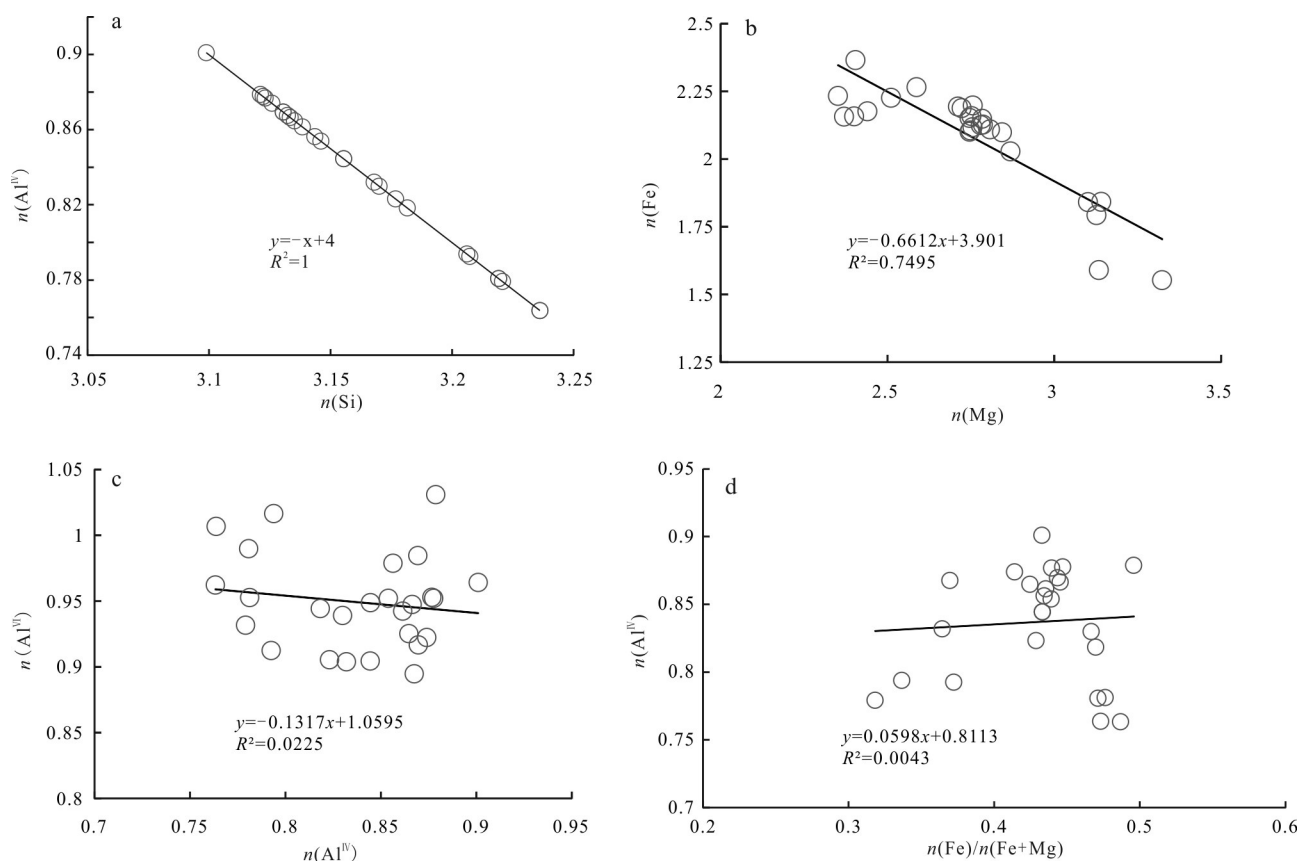


图7 绿泥石中主要阳离子之间的相关关系

a. $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Si})$ 图解; b. $n(\text{Fe})$ - $n(\text{Mg})$ 图解; c. $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Al}^{\text{IV}})$ 图解; d. $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Fe})/n(\text{Fe}+\text{Mg})$

Fig.7 Correlations of main cations in chlorite from the Diyanqinamu deposit

a. Diagram of $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Si})$; b. Diagram of $n(\text{Fe})$ - $n(\text{Mg})$; c. Diagram of $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Al}^{\text{IV}})$; d. Diagram of $n(\text{Al}^{\text{VI}})$ - $n(\text{Fe})/n(\text{Fe}+\text{Mg})$

3.2 微量元素

绿泥石和绿帘石的微量元素分析结果见表4、表5,经过数据筛选后得到137组绿帘石微量数据,包含Ep-1、Ep-2、Ep-3和Ep-4共4种不同品位矿石的绿帘石,17组绿泥石数据,只包含Chl-2和Chl-3共2个样品。LA-ICP-MS数据显示绿泥石具有较高的 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{Na})$ 、 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Zn})$ 和 $w(\text{V})$,达 $n \times 100 \times 10^{-6}$, $w(\text{Mn})$ 最高可达 8560×10^{-6} ,其次是 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Ni})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Ga})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{Sr})$ 、 $w(\text{Sn})$ 和 $w(\text{Ba})$ 最高为 $n \times 10 \times 10^{-6}$ 。 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Zr})$ 、 $w(\text{Nb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Hf})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Th})$ 、 $w(\text{U})$ 和 $w(\text{REE})$ 较低,甚至低于检测限。

与Chl-2相比,更靠近矿体中心的Chl-3具有较高 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Ga})$ 、 $w(\text{Sn})$ 和 $w(\text{Ba})$ 以及较低的 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{Na})$ 、 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Sr})$ (图8)。除元素含量外,绿泥石的元素含量比值也具有一定规律,Chl-3的Ti/Sr、Ti/Pb和V/

Ni值均比Chl-2的高(表4)。

所测绿帘石样品具有较高的 $w(\text{Mn})$ ($388 \times 10^{-6} \sim 7757 \times 10^{-6}$)和 $w(\text{Sr})$ ($182 \times 10^{-6} \sim 2969 \times 10^{-6}$)含量,电子探针分析即可检测到。其次是 $w(\text{Na})$ 和 $w(\text{Mg})$,最高可达到 1300×10^{-6} 。 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Y})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Ce})$ 和 $w(\text{Nd})$ 可达 $n \times 100 \times 10^{-6}$,其余元素含量均小于 100×10^{-6} ,最小值低于检测限(表5)。

绿帘石微量元素结果显示Ep-1、Ep-2、Ep-3和Ep-4的Cr、Ti和V含量以及Ti/Sr、V/Ni比值在误差范围内逐渐降低,距离矿体中心较远的Ep-2和Ep-4中, $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 和 $w(\text{Pb})$ 在误差范围内比Ep-1和Ep-3高(图9)。绿帘石稀土元素表现为轻稀土元素富集而重稀土元素相对亏损的配分模式,具有明显的Eu正异常(图10),与其他地区蚀变成因的绿帘石稀土元素配分模式相似(张佳佳等,2019),但不同矿物颗粒之间的稀土元素总量差别较大。

表3 绿帘石化学成分电子探针分析结果

Table 3 Electron microprobe analyses results of epidotes

绿帘石 分类	样品编号	点数	<i>w</i> (B)/%						
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	SrO	MnO
Ep-1	ZK2111-102	7	23.05~23.49	36.18~37.18	17.13~18.85	11.61~13.55	0~0.05	0.19~0.34	0.11~0.51
	ZK2111-113.6	8	22.00~23.97	35.67~36.97	17.11~19.90	10.23~13.74	0~1.70	0.28~0.68	0.06~0.28
	ZK2111-123.1	13	23.31~24.36	36.50~37.89	18.06~21.90	7.62~13.28	b.d.~0.10	0.05~0.22	0.04~0.31
	ZK2111-176	8	23.21~23.89	36.77~38.00	17.91~20.33	10.78~13.26	b.d.~0.04	0.13~0.57	0.06~0.19
Ep-2	ZK2111-196.4	7	23.32~23.89	36.87~38.23	18.31~22.16	8.05~12.82	b.d.~0.07	0.12~0.24	0.06~0.29
	ZK2111-281.1	7	22.64~23.87	36.51~37.18	18.52~20.92	9.29~12.49	b.d.~0.08	0.08~0.26	0.16~1.01
	ZK2111-290	8	22.63~23.89	36.19~37.46	17.85~20.93	9.09~12.86	b.d.~0.11	0.15~0.22	0.09~0.90
	ZK2111-353.1	12	21.80~23.38	36.03~40.06	16.94~18.94	10.77~14.42	b.d.~0.16	0.15~0.32	0.16~1.41
	ZK2111-370.8	10	23.17~23.87	36.15~37.18	16.91~19.45	11.16~14.23	b.d.~0.07	0.12~0.21	0.09~0.38
Ep-3	ZK2111-45.2	7	22.97~23.39	36.19~37.27	17.38~18.98	11.72~13.18	b.d.~0.11	0.10~0.25	0.10~0.55
	ZK2111-63.2	11	22.91~23.89	36.41~37.96	17.25~20.89	9.65~13.93	b.d.~0.08	0.06~0.23	0.05~0.60
	ZK2111-70.2	9	22.79~23.89	36.54~38.21	17.64~20.35	10.57~13.44	b.d.~0.06	0.11~0.41	0.07~0.39
	ZK2111-72.8	9	22.40~23.37	36.14~38.16	18.04~19.57	10.25~12.49	b.d.~0.08	0.15~0.34	0.06~0.77
	ZK2111-75.7	9	22.87~23.66	33.62~37.55	17.59~19.82	10.21~13.09	b.d.~0.11	0.09~0.21	0.06~0.27
	ZK2111-83.3	13	22.86~24.00	36.44~36.99	17.44~20.36	9.52~13.65	b.d.~0.06	0.12~0.31	0.06~0.73
	ZK2111-96	8	22.43~23.71	36.60~38.58	17.36~19.42	10.86~14.00	b.d.~0.08	0.18~0.38	0.04~0.88
Ep-4	ZK2111-221.1	11	22.38~23.59	35.65~37.55	17.07~18.86	11.75~14.05	0.01~0.07	0.15~0.37	0.12~1.05
	ZK2111-312.7	1	23.43	37.19	18.55	12.54	0.04	0.22	0.22
	ZK2111-320.6	10	21.93~23.40	36.07~37.10	17.60~19.29	11.34~13.46	b.d.~0.06	0.16~0.24	0.39~1.47
绿帘石 分类	样品编号	点数	以12.5个O原子为基准的离子数						
			Ca	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Sr	Mn
Ep-1	ZK2111-102	7	2.08~2.15	3.10~3.16	1.73~1.89	0.83~0.97	0~0.01	0.01~0.02	0.01~0.03
	ZK2111-113.6	8	1.99~2.17	3.06~3.14	1.72~1.97	0.72~0.98	0~0.21	0.01~0.03	0~0.02
	ZK2111-123.1	13	2.10~2.17	3.10~3.16	1.77~2.14	0.53~0.92	b.d.~0.01	0~0.01	0~0.02
	ZK2111-176	8	2.09~2.16	3.12~3.22	1.78~1.98	0.67~0.94	b.d.~0.01	0.01~0.03	0~0.01
Ep-2	ZK2111-196.4	7	2.11~2.14	3.12~3.15	1.82~2.15	0.55~0.90	b.d.~0.01	0.01~0.01	0~0.02
	ZK2111-281.1	7	2.05~2.15	3.10~3.14	1.84~2.06	0.65~0.88	b.d.~0.01	0~0.01	0.01~0.07
	ZK2111-290	8	2.05~2.16	3.10~3.16	1.80~2.07	0.64~0.92	b.d.~0.01	0.01~0.01	0.01~0.06
	ZK2111-353.1	12	1.91~2.15	3.10~3.28	1.70~1.92	0.77~1.00	b.d.~0.02	0.01~0.02	0.01~0.10
	ZK2111-370.8	10	2.12~2.16	3.09~3.13	1.70~1.93	0.78~1.02	b.d.~0.01	0.01~0.01	0.01~0.03
Ep-3	ZK2111-45.2	7	2.09~2.15	3.11~3.14	1.76~2.04	0.67~0.94	b.d.~0.01	0~0.01	0.01~0.04
	ZK2111-63.2	11	2.06~2.16	3.11~3.17	1.74~2.03	0.69~0.98	b.d.~0.01	0~0.01	0~0.04
	ZK2111-70.2	9	2.08~2.14	3.11~3.17	1.76~1.91	0.81~0.97	b.d.~0.01	0.01~0.02	0.01~0.03
	ZK2111-72.8	9	2.05~2.14	3.09~3.21	1.82~1.97	0.73~0.89	b.d.~0.01	0.01~0.02	0~0.06
	ZK2111-75.7	9	2.10~2.14	3.12~3.16	1.78~1.96	0.73~0.93	b.d.~0.01	0~0.01	0~0.02
	ZK2111-83.3	13	2.09~2.17	3.11~3.14	1.75~2.02	0.67~0.97	b.d.~0.01	0.01~0.02	0~0.05
	ZK2111-96	8	2.04~2.16	3.11~3.19	1.74~1.94	0.77~0.99	b.d.~0.01	0.01~0.02	0~0.06
	ZK2111-221.1	11	2.05~2.16	3.09~3.15	1.71~1.88	0.83~1.00	0~0.01	0.01~0.02	0.01~0.08
Ep-4	ZK2111-312.7	1	2.11	3.12	1.84	0.88	0	0.01	0.02
	ZK2111-320.6	10	2.00~2.12	3.10~3.14	1.78~1.91	0.80~0.95	b.d.~0.01	0.01~0.01	0.03~0.11

表 4 绿泥石微量元素($w(\text{B})/10^{-6}$)分析结果Table 4 Analysis of trace elements ($w(\text{B})/10^{-6}$) in chlorite

样品编号	Li	B	Na	K	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
误差均值	3.13	0.34	2.91	6.81	0.15	3.07	4.74	1.95	85.46	0.47	1.16
281.1-1	141	1.00	2.80	185.0	3.27	65.3	285	4.41	5676	22.0	37.6
281.1-2	153	0.75	56.0	136.7	3.09	72.0	278	3.05	5890	22.3	38.5
281.1-3	139	0.65	55.5	59.6	2.21	63.6	288	0.94	5829	22.2	38.2
281.1-4	152	1.37	71.1	152	1.15	67.9	247	7.57	5633	17.1	34.4
281.1-5	152	0.72	74.6	133	0.84	59.0	253	15.3	5690	17.7	34.5
281.1-6	156	2.15	254	336	3.06	88.6	268	21.0	5721	18.7	31.0
281.1-7	153	1.96	286	257	3.40	109	275	8.11	5832	19.3	33.0
281.1-8	154	0.66	114	359	3.50	69.5	294	26.9	5636	19.4	40.6
281.1-9	152	2.58	129	892	3.60	59.8	304	12.9	5428	18.5	38.8
83.3-1	146	1.94	52.0	276	3.82	114	412	28.0	23234	46.0	25.0
83.3-2	148	1.97	45.4	134	3.45	116	422	30.1	22706	49.4	26.9
83.3-3	116	1.52	26.2	25.6	1.59	118	373	7.06	10787	180	38.6
83.3-4	121	0.90	23.4	29.1	1.64	127	364	1.54	10187	183	36.4
83.3-5	114	0.86	21.8	19.9	1.51	124	357	4.15	9899	178	36.1
83.3-6	153	2.10	46.0	99.0	4.34	76.5	415	30.9	22184	43.3	23.9
83.3-7	152	1.47	39.6	49.9	3.87	171	422	13.0	15615	74.7	25.4
83.3-8	146	2.02	38.2	71.7	3.37	139	419	13.3	19678	53.6	24.6

样品编号	Cu	Sn	Zn	Ga	Ba	Sr	Pb	Zr	Ti/Sr	Ti/Pb	V/Ni
误差均值	0.15	0.11	13.5	0.82	0.10	0.17	0.03	0.04			
281.1-1	1.30	0.79	677	31.3	0.31	3.46	0.15	0	18.9	432	7.58
281.1-2	1.32	0.81	699	32.6	0.24	4.09	0.41	0.08	17.6	175	7.22
281.1-3	0.31	0.98	694	36.1	0.34	3.18	0.72	0	20.0	88.4	7.54
281.1-4	0.48	0.81	653	31.3	0.73	5.47	0.10	0.02	12.4	714	7.19
281.1-5	0.92	0.83	664	34.3	0.79	6.01	0.13	0.05	9.82	446	7.32
281.1-6	0.85	0.70	668	30.3	0.48	4.42	0.21	0.09	20.0	431	8.64
281.1-7	0.61	0.76	671	32.6	0.48	3.62	0.29	0.12	30.0	378	8.35
281.1-8	0.43	0.52	681	33.5	0.41	5.55	0.10	0.06	12.5	718	7.25
281.1-9	0.63	0.77	643	34.1	0.47	4.53	0.14	0.05	13.2	428	7.85
83.3-1	6.4	1.31	487	40.3	2.7	5.92	0.20	0.07	19.2	578	16.5
83.3-2	6.02	1.19	487	39.3	1.3	4.74	0.23	0.11	24.4	496	15.7
83.3-3	3.46	1.28	779	37.9	0.42	1.70	0.15	0.07	69.3	809	9.68
83.3-4	2.05	1.37	736	37.0	0.38	1.73	0.13	0.16	73.0	999	9.99
83.3-5	1.97	1.48	723	34.7	0.33	1.42	0.16	0.07	86.8	762	9.91
83.3-6	5.56	1.42	548	38.1	1.13	3.61	0.91	0	21.2	84.1	17.4
83.3-7	3.50	2.98	501	34.4	0.65	2.61	0.20	0.31	65.4	860	16.6
83.3-8	3.81	1.58	472	35.7	0.78	3.20	0.18	0.19	43.6	781	17.0

4 讨 论

4.1 与其他斑岩矿床比较

Wilkinson 等(2015)对 Batu Hijou 斑岩矿床青

磐岩化带的绿泥石进行主微量分析,发现绿泥石中 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 和 $w(\text{Mg})$ 随距矿体中心距离的增加而降低, $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{Ca})$ 、 $w(\text{Sr})$ 、 $w(\text{Ba})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Ni})$ 、 $w(\text{Zn})$ 和 $w(\text{Pb})$ 则逐渐升高,据此指出绿泥石的微量元素变化可以指示矿化中心。本次研究的

表5 绿帘石微量元素($w(\text{B})/10^{-6}$)分析结果
Table 5 Analyses of trace elements ($w(\text{B})/10^{-6}$) in epidote

绿帘石分类	样品编号	点数	Na	Mg	K	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
Ep-1	ZK2111-102	5	18.8~174	87.8~173.	11.8~75.0	73.3~171	121~571	4.32~76.3	783~1353	0.22~0.41	b.d.~0.23	b.d.~0.21
	ZK2111-113.6	3	81.2~394	170~1289	11.4~66.2	161~390	213~456	32.8~272	895~1604	0.22~4.11	0.34~6.07	0.02~0.14
	ZK2111-123.1	6	11.1~320	81.5~225	4.00~480	85.8~186	83.4~438	0.53~74.0	694~3185	0.16~0.32	b.d.~0.52	b.d.~0.86
	ZK2111-176	5	103.2~696	152~386	106~278	181~344	399~455	24.3~75.8	764~1004	0.53~0.81	0.24~1.28	0.73~3.42
Ep-2	ZK2111-196.4	5	56.6~755	211~380	12.2~23.9	15.1~142	257~563	5.19~25.9	751~1372	0.32~0.98	b.d.~0.61	0.42~2.09
	ZK2111-281.1	5	19.0~162	74.5~1573	48.9~423	4.81~643	167~418	2.02~6.19	1100~7757	0.10~0.84	b.d.~1.51	0.09~0.67
	ZK2111-290	9	2.22~624	140~1133	b.d.~268	1.71~316	11.4~330	1.26~19.7	1121~3864	0.16~1.32	b.d.~1.39	b.d.~0.28
	ZK2111-353.1	9	23.0~272	112~858	1.98~260	82.6~359	76.6~830	6.94~315	2107~6420	0.16~0.49	b.d.~0.85	b.d.~1.65
Ep-3	ZK2111-370.8	5	11.0~648	99.5~858	b.d.~260	11.9~359	18.9~830	2.55~315	1231~6420	0.14~0.49	b.d.~2.26	b.d.~1.65
	ZK2111-45.2	5	211~613	113~332	22.7~631	102~178	267~463	15.5~130	1422~3451	0.0~90.58	0.260.61	0.05~0.68
	ZK2111-63.2	10	7.19~750	90.5~354	b.d.~431	5.27~311	62.0~374	0.60~16.4	577~3433	0.19~1.09	b.d.~1.10	b.d.~1.12
	ZK2111-70.2	7	5.91~474	80.0~514	28.1~187	24.6~173	9.59~350	2.49~35.1	545~1747	0.10~1.09	b.d.~0.64	b.d.~0.46
	ZK2111-72.8	4	b.d.~237	126~329	8.34~279	0.72~88.7	42.2~288	3.06~7.03	526~1656	0.30~0.96	0.04~1.39	b.d.~0.17
	ZK2111-75.7	6	93.5~45	143~1642	30.8~351	19.9~133	97.3~619	7.38~19.7	1001~1159	0.41~1.54	b.d.~0.52	0.13~1.17
Ep-4	ZK2111-83.3	10	8.20~362	71.4~292	2.26~88.4	72.8~240	172~397	3.88~87.2	671~3112	0.11~0.60	b.d.~0.78	0.02~0.37
	ZK2111-96	4	98.6~273	222~2382	19.3~123	54.4~233	79.0~405	17.7~163	1042~5522	0.36~1.87	0.06~1.41	0.01~1.95
	ZK2111-221.1	11	b.d.~266	63.5~283	4.95~152.9	8.11~380	102~345	2.41~91.6	2020~6522	0.13~0.54	0.06~1.66	b.d.~1.39
Ep-4	ZK2111-312.7	1	10.0	99.4	170	97.1	369	89.7	389	0.27	0.50	1.28
	ZK2111-320.6	7	98.1~1276	180~301	4.58~59.6	4.15~60.8	85.0~373	3.22~69.5	2853~3948	0.28~0.50	0.29~1.16	0.01~1.09
绿帘石分类	样品编号	点数	As	Mo	Sm	Sb	Y	La	Ce	Pr	Nd	S
Ep-1	ZK2111-102	5	1.20~55.4	0.01~0.29	1.69~7.27	0.28~8.18	9.63~155	11.7~90.1	25.1~189	3.32~25.5	15.0~124.1	3.80~36.6
	ZK2111-113.6	3	0.95~7.32	0.01~0.16	0.59~1.69	0.10~17.1	2.14~6.23	0.21~3.37	0.58~6.59	0.08~0.85	0.50~4.30	0.15~1.12
	ZK2111-123.1	6	2.16~73.7	0.01~0.29	2.62~6.73	0.28~11.6	1.16~34.6	0.08~12.7	0.14~25.4	0.02~3.25	0.20~14.7	0.08~4.32
	ZK2111-176	5	1.55~8.52	0.15~1.24	b.d.~5.75	0.35~3.91	25.9~63.4	13.2~49.7	27.9~104	3.88~13.9	18.7~65.7	5.27~17.9
Ep-2	ZK2111-196.4	5	0.96~10.7	0.03~0.17	1.06~2.34	0.02~6.88	5.86~52.3	6.83~51.3	14.9~109	1.91~14.5	9.11~69.7	1.96~17.4
	ZK2111-281.1	5	5.39~111	b.d.~0.78	2.48~48.8	1.10~42.6	4.85~68.9	1.96~45.2	2.89~64.4	0.29~7.91	1.30~41.7	0.45~13.6
	ZK2111-290	9	6.85~42.0	b.d.~0.11	0.23~3.41	0.81~80.7	0.02~24.5	0.02~46.9	0.01~111	b.d.~13.97	0.02~66.8	0.01~14.5
	ZK2111-353.1	9	10.9~594	b.d.~7.67	2.56~138	5.18~452	0.69~22.7	0.95~14.6	1.34~25.7	0.13~3.23	1.02~15.7	0.09~3.96
Ep-3	ZK2111-370.8	5	1.93~56.2	b.d.~4.21	0.40~2.73	1.09~6.00	0.78~16.1	0.24~7.86	0.36~17.0	0.04~2.39	0.25~11.7	0.10~3.37
	ZK2111-45.2	5	6.70~52.4	0.03~0.08	8.20~14.0	1.65~28.1	48.7~75.8	49.8~167	108~358	13.7~46.6	65.9~224	15.18~51.1
	ZK2111-63.2	10	26.8~48.5	b.d.~0.12	0.71~6.87	0.20~17.8	0.22~66.8	0.16~45.9	0.42~109	0.03~14.6	0.23~71.8	0.05~20.7
	ZK2111-70.2	7	1.70~14.9	b.d.~0.07	0.27~3.78	0.09~30.6	0.33~75.8	0.07~25.22	0.12~51.5	0.01~7.17	0.03~36.7	0.05~12.8
	ZK2111-72.8	4	1.03~8.33	b.d.~0.09	0.97~5.79	0.09~13.8	0.25~73.9	0.34~101	0.43~222	0.03~28.8	0.25~140	0.02~34.4
	ZK2111-75.7	6	3.67~7.87	0.03~0.18	1.86~18.1	1.29~6.86	0.85~74.7	0.32~48.6	0.63~84.9	0.05~11.3	0.31~53	0.09~15.6
Ep-4	ZK2111-83.3	10	0.84~15.3	0.01~0.27	0.70~7.43	b.d.~49.2	0.93~21.3	0.25~10.6	0.46~20.6	0.07~2.50	0.27~11.9	0.11~3.48
	ZK2111-96	4	15.18~97.7	0.11~0.61	2.65~13.9	8.08~65.3	3.33~71.6	1.03~108	2.43~233	0.32~31.0	1.58~146	0.45~33.6
	ZK2111-221.1	11	5.69~39.2	b.d.~0.15	0.29~70.7	6.05~108	0.28~30.8	0.10~68.6	0.23~117.6	0.04~13.3	0.08~60.3	0.04~14.5
	ZK2111-312.7	1	1.38	0.03	0.08	0.70	1.73	1.39	2.11	0.23	1.21	0.27
Ep-4	ZK2111-320.6	7	10.9~36.2	0.02~0.99	1.00~9.20	20.8~49.2	0.66~8.12	0.33~25.5	0.44~40.5	0.05~4.36	0.21~18.5	0.09~4.12

续表 5

Continued Table 5

绿帘石 分类	样品编号	点数	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE (平均值)	Pb
Ep-1	ZK2111-102	5	1.80~19.7	3.53~38.5	0.41~5.89	2.09~32.9	0.38~5.97	0.80~13.1	0.08~1.42	0.59~8.13	0.11~1.10	275	2.92~8.24
	ZK2111-113.6	3	0.27~0.71	0.18~1.16	0.06~0.18	0.28~1.12	0.08~0.24	0.24~0.75	0.04~0.09	0.22~0.63	0.03~0.10	11.9	8.93~17.3
	ZK2111-123.1	6	0.10~3.95	0.06~4.72	0.02~0.82	0.15~5.70	0.04~1.36	0.18~4.01	0.03~0.54	0.36~3.49	0.08~0.50	51.8	3.87~12.3
	ZK2111-176	5	5.98~18.4	6.47~17.3	0.93~2.45	5.16~13.82	1.01~2.60	2.53~6.41	0.27~0.76	1.71~4.50	0.25~0.66	187	5.36~14.8
Ep-2	ZK2111-196.4	5	1.24~8.34	1.91~16.9	0.23~2.27	1.41~12.00	0.26~2.15	0.63~4.33	0.06~0.46	0.39~2.50	0.06~0.35	165	6.15~17.4
	ZK2111-281.1	5	1.40~19.5	0.72~15.5	0.16~2.32	0.93~13.8	0.17~2.83	0.41~6.54	0.06~0.91	0.30~5.14	0.04~0.72	125	3.90~76.7
	ZK2111-290	9	0.01~2.48	b.d.~11.16	b.d.~1.22	b.d.~5.73	b.d.~0.96	b.d.~1.94	b.d.~0.20	b.d.~1.22	b.d.~0.20	80.7	4.50~39.8
	ZK2111-353.1	9	0.08~2.17	0.11~5.86	0.01~0.61	0.10~3.61	0.02~0.83	0.10~2.08	0.01~0.24	0.17~1.70	0.03~0.34	35.0	21.4~62.7
Ep-3	ZK2111-370.8	5	0.21~3.04	0.10~2.88	0.01~0.46	0.13~2.94	0.03~0.66	0.07~1.78	0.01~0.16	0.05~1.18	0.01~0.19	18.0	6.77~19.7
	ZK2111-45.2	5	5.15~14.2	13.3~38.1	1.77~4.24	9.80~19.0	1.93~2.98	3.69~5.82	0.40~0.66	2.11~3.86	0.32~0.55	555.3	14.3~31.3
	ZK2111-63.2	10	0.06~11.3	0.06~19.4	0.01~2.59	0.05~14.0	b.d.~2.76	0.01~6.70	b.d.~0.78	0.01~4.58	0.01~0.62	123	3.16~0.89
	ZK2111-70.2	7	0.09~17.2	0.07~16.2	0.01~2.50	0.05~16.1	0.01~3.13	0.01~7.41	b.d.~0.88	0.02~5.07	0.01~0.74	58.2	3.68~20.0
	ZK2111-72.8	4	0.12~19.9	0.03~31.4	b.d.~3.69	0.04~18.1	0.01~3.08	0.02~6.55	b.d.~0.69	0.02~4.59	0.01~0.61	216	2.67~20.7
	ZK2111-75.7	6	0.21~33.7	0.06~17.6	0.01~2.71	0.12~16.0	0.02~3.01	0.07~7.12	0.01~0.82	0.19~4.36	0.02~0.67	193	6.32~12.6
	ZK2111-83.3	10	0.57~6.54	0.11~4.07	0.02~0.63	0.09~3.7	0.03~0.84	0.08~2.40	0.01~0.35	0.13~2.28	0.01~0.44	51.0	3.52~23.6
Ep-4	ZK2111-96	4	0.41~17.2	0.55~29.7	0.08~3.53	0.54~17.2	0.12~2.81	0.34~5.48	0.03~0.55	0.22~3.60	0.04~0.48	311	5.31~42.0
	ZK2111-221.1	11	0.13~7.25	0.05~13.4	b.d.~1.69	0.03~8.2	0.01~1.25	0.02~2.56	0.01~0.23	0.04~1.35	0.01~0.21	42.3	15.4~56.2
	ZK2111-312.7	1	0.16	0.37	0.05	0.64	0.12	0.23	0.02	0.11	0.02	6.56	3.57
	ZK2111-320.6	7	0.33~2.52	0.09~3.44	0.01~0.39	0.08~2.00	0.04~0.32	0.10~0.79	0.01~0.11	0.06~0.57	0.01~0.10	22.7	26.0~39.3

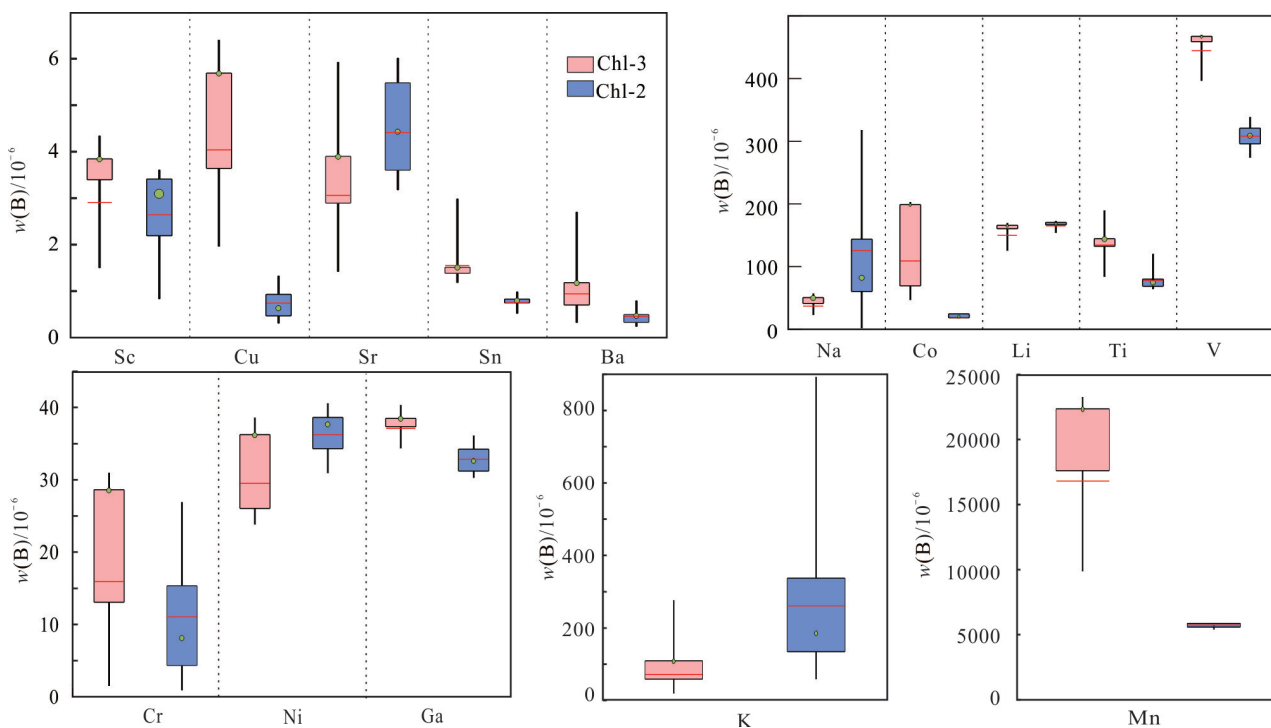


图8 绿泥石微量元素箱状图

Fig. 8 Box plot of chlorite trace elements

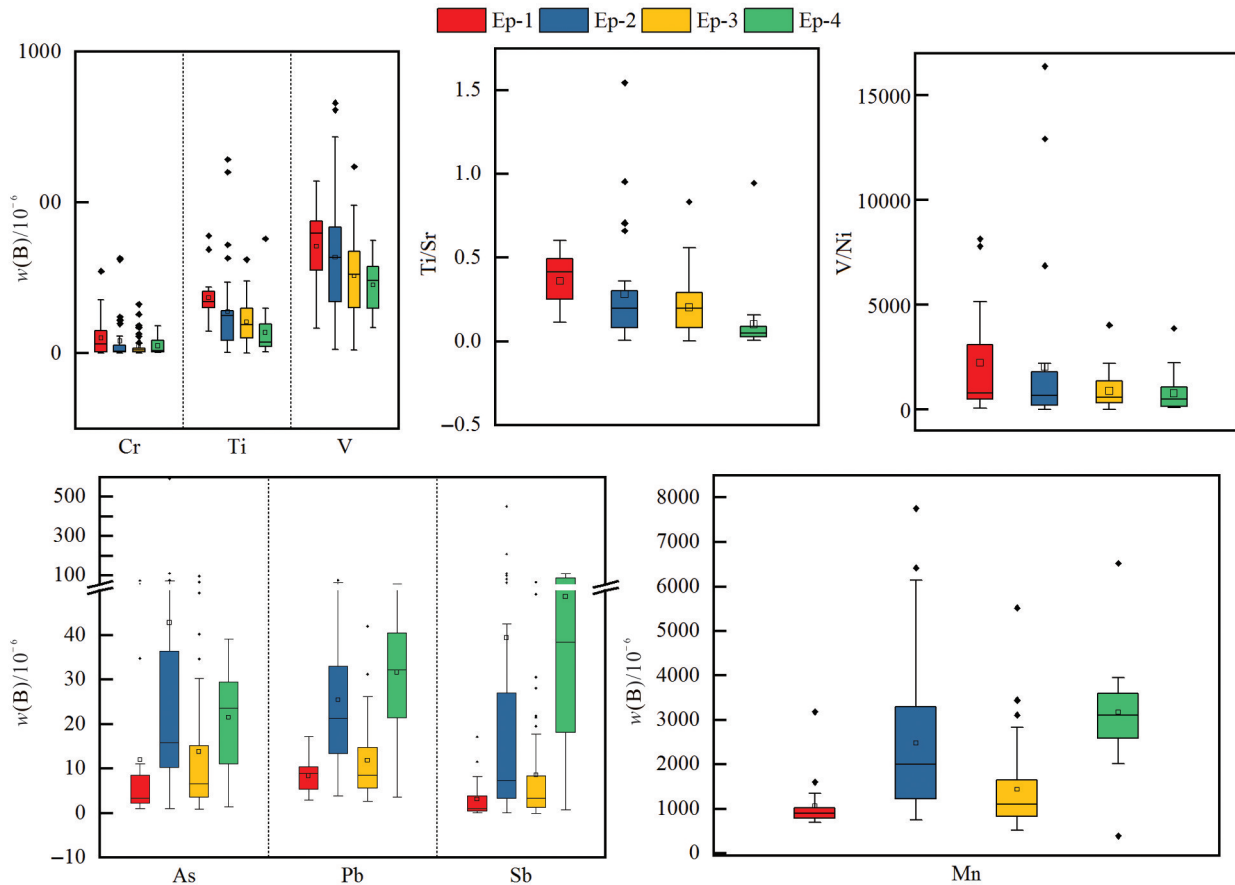


图9 绿帘石微量元素箱状图

Fig. 9 Box plot of epidote trace elements

绿泥石样品均采于矿体中,离矿化中心较近,但Chl-3比Chl-2离矿体中心更近,Chl-3表现出较高的 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{V})$ 以及较低的 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Sr})$,这些特征与Batu Hijou矿床相似。除此之外,Chl-3还表现出较高的 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Ga})$ 、 $w(\text{Sn})$ 和 $w(\text{Ba})$ (图8),与新疆延东矿床及安徽庐枞矿集区沙溪斑岩矿床中绿泥石的元素特征类似(Xiao et al., 2018b; 何光辉等, 2018)。综上可知,迪彦钦阿木斑岩钼矿床中绿泥石的 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Ga})$ 、 $w(\text{Sn})$ 、 $w(\text{Ba})$ 、 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Sr})$ 同样具有指示矿化中心的作用,但 $w(\text{Mg})$ 、 $w(\text{Ca})$ 、 $w(\text{Zn})$ 、 $w(\text{Pb})$ 未表现出相似的特征,这可能是由于所采样品较少且采样间距较短,从而导致这些元素含量变化范围不大。

Cooke等(2014)发现菲律宾Baguio地区斑岩矿床中绿帘石 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 和 $w(\text{Mn})$ 随距离斑岩矿床中心的距离增大而升高,在钾化带中的绿帘石具有较高的成矿元素 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Mo})$ 、 $w(\text{Au})$ 。

本次研究所采集的绿帘石样品其 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Mn})$ 在Ep-4和Ep-2中明显高于Ep-3和Ep-1(图9),即在矿床远端 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Mn})$ 升高,其变化趋势与Baguio矿区的特征相似,因此,可以作为指示迪彦钦阿木斑岩钼矿床矿体中心的标志。成矿元素 $w(\text{Mo})$ 的变化并没有表现出与矿体中心距离的相关性,原因可能主要是Mo不进入绿帘石晶格,只有个别以纳米级包裹体的形式存在在绿帘石颗粒时, $w(\text{Mo})$ 为 $n \times 10^{-6}$,并且青磐岩化阶段并不是形成辉钼矿的主要阶段,所以绿帘石中成矿金属元素 $w(\text{Mo})$ 只有 $0 \sim 7.67 \times 10^{-6}$,对矿体中心缺乏指示作用。

研究发现,随着矿体品位升高,绿帘石中 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{V})$ 降低,Ti/Sr和Ti/Pb比值降低。因此,绿帘石微量元素特征除了可以指示矿化中心,还可以指示矿化程度。

4.2 绿泥石和绿帘石元素组成的影响因素

4.2.1 产状对矿物元素的影响

在热液矿床中蚀变矿物的化学成分主要受流体

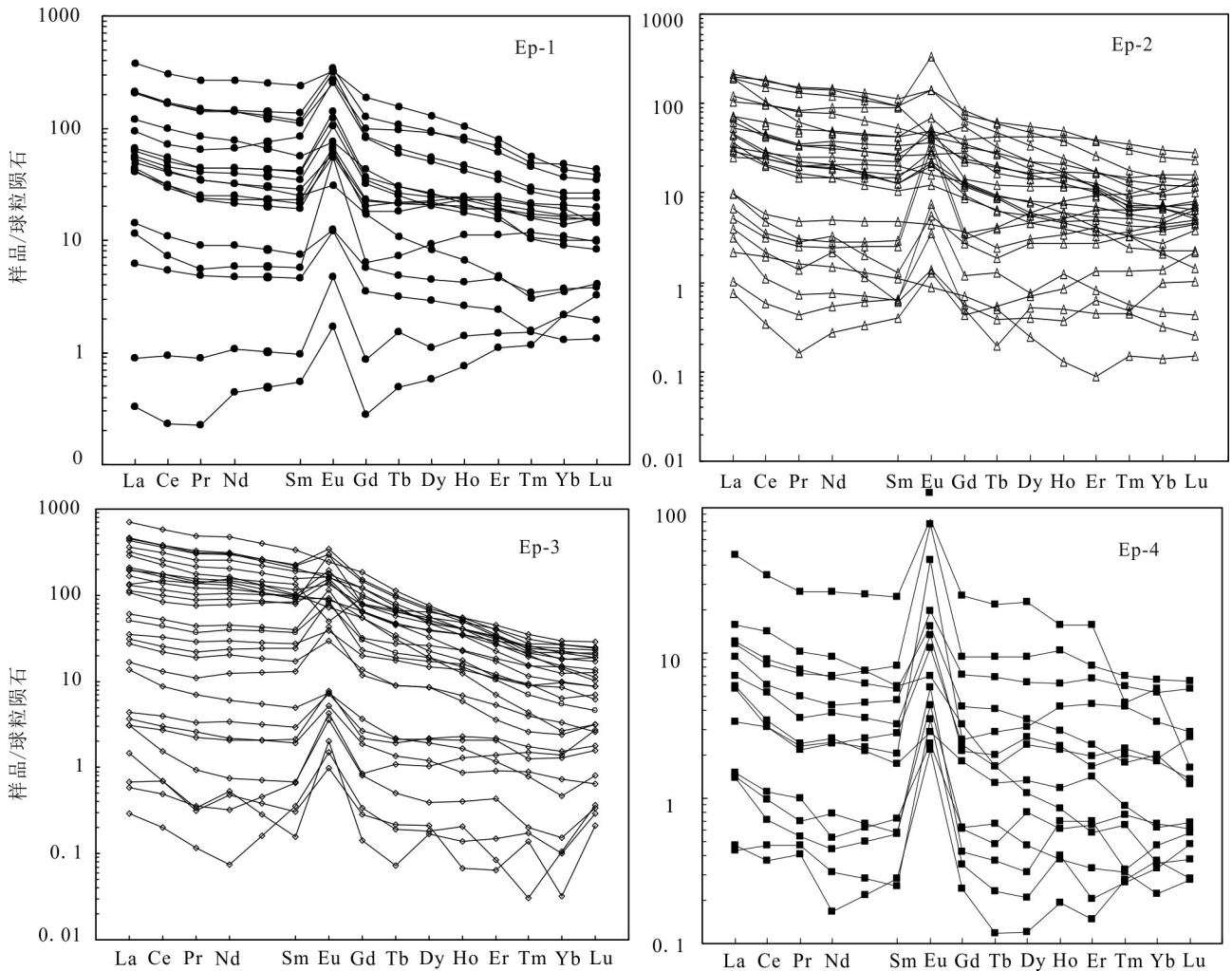


图10 迪彦钦阿木矿床绿帘石稀土元素球粒陨石标准化配分图

Fig. 10 Chondrite-normalized REE patterns of epidote in the Diyanqinau deposit

成分及围岩性质控制,其中脉状产出的蚀变矿物主要受流体成分影响,而交代型矿物的元素组成不仅受流体成分的影响,也受围岩性质的制约(Xiao et al., 2018b)。此次实验分析的绿泥石均为交代型,绿帘石既有交代型也有充填型。交代型绿泥石和绿帘石主要交代围岩中的角闪石和斜长石,虽然交代的原矿物不同,但微量元素含量并没有明显变化。矿区赋矿围岩主要为查干诺尔组安山岩,围岩性质较为统一,因此原岩的氧逸度和pH等化学条件对其微量元素的影响可忽略,故流体性质影响绿帘石和绿泥石中微量元素的变化。

4.2.2 流体成分

迪彦钦阿木矿床中绿泥石和绿帘石的LA-ICP-MS数据显示,离矿体中心较近的绿泥石中过渡族金属元素 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Co})$ 和 $w(\text{Cu})$ 较

高,而 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 和 $w(\text{Mn})$ 在远端绿帘石中含量升高(图8),并且在矿床的西北侧存在脉状铅锌矿(孙海瑞等,2014),以上特征均表明成矿流体中可能含有较高的过渡族金属及贱金属元素,它们随着流体的迁移逐渐沉淀为金属硫化物或进入其他矿物相中,过渡族金属元素可通过置换Al和Fe离子进入绿帘石,置换Mg和Fe进入绿泥石颗粒中,使绿泥石和绿帘石中的元素含量发生变化(Frei et al., 2004; Zane et al., 1998),流体中这些元素浓度越高,进入绿帘石和绿泥石中含量就越高。研究表明斑岩矿床青磐岩化带中绿泥石和绿帘石的形成可能有岩浆来源流体的贡献(Pacey et al., 2020a; 2020b),说明流体中富集的元素可能来源于岩浆,因此迪彦钦阿木矿床中绿泥石和绿帘石中的过渡族金属元素以及贱金属元素的变化可能与岩浆流体的成分有关。

4.2.3 温度

在迪彦钦阿木矿床远端的绿泥石(Chl-2)中 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 分别升高到 $23\ 234 \times 10^{-6}$ 、 779×10^{-6} 和 0.91×10^{-6} ,而近端绿泥石(Chl-3)中最高只有 5890×10^{-6} 、 699×10^{-6} 和 0.72×10^{-6} ,在远端绿帘石(Ep-2和Ep-4)中 $w(\text{Mn})$ 和 $w(\text{Pb})$ 可达到 7757×10^{-6} 和 76.7×10^{-6} ,在近端绿帘石(Ep-1和Ep-3)中最高只有 5522×10^{-6} 和 42.0×10^{-6} ,这可能与温度有关。因为流体中Mn、Zn和Pb等金属元素与氯离子形成络合物进行迁移,其溶解度与温度成正比,斑岩矿床中流体的温度随迁移距离的增大而降低,因此在矿体远端流体中元素含量会逐渐积累而升高,进入到绿泥石和绿帘石中的含量也会逐渐升高,因此当温度更低时,金属元素达到饱和会被沉淀形成硫化物等,这时流体中的含量就会显著降低,在更远端的绿泥石和绿帘石样品中,这些金属元素的含量相对趋于稳定,并且不同的元素其溶解度不同,形成的地球化学异常的范围也会有所不同(Pacey et al., 2020b)。这种结果反映了温度对元素迁移的控制作用,间接影响了元素在绿泥石和绿帘石中的变化,表明温度对绿泥石和绿帘石的微量元素变化有一定的影响,且Mn、Pb和Zn元素含量对温度的变化较敏感,在绿泥石和绿帘石中的含量与温度成反比。

LA-ICP-MS数据显示距离矿体中心较近的绿泥石(Chl-3)中 $w(\text{Ti})$ 相对较高,平均 123×10^{-6} ,而远端绿泥石 $w(\text{Ti})$ 平均只有 72.7×10^{-6} 。在矿体中心温度较高,含量也相对较高,表现为与温度呈正相关,与距离成负相关的关系。Ti元素属于高场强元素,随流体迁移扩散能力较弱,其含量的变化可能是受温度的影响。

4.2.4 流体氧逸度和硫逸度

Pacey等(2020b)认为斑岩矿床成矿流体的氧逸度的变化可能会影响绿泥石和绿帘石中元素含量的变化。绿泥石和绿帘石中Fe属于变价元素,氧逸度的变化影响Fe元素的含量,进而影响其他元素与Fe的置换。但在迪彦钦阿木矿床中绿泥石中的Fe经计算均为二价铁,绿帘石中Fe均为三价铁,说明电子探针数据中 $w(\text{FeO})$ 的变化与氧逸度无关,表明氧逸度对绿泥石和绿帘石的元素变化影响不大。迪彦钦阿木矿区早期沉淀大量磁铁矿(图4b),并伴有赤铁矿和石膏等氧化性矿物,磁铁矿的分布一直延续到主成矿期,这些特征表明迪彦钦阿木矿床具有较高的氧逸度,青磐岩化蚀变处于氧化阶段,因此绿泥

石和绿帘石元素含量变化基本没有受影响。

影响绿帘石和绿泥石中 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 变化的另一个因素是硫逸度。当流体中的PbS和ZnS含量达到饱和时会沉淀形成方铅矿和闪锌矿。迪彦钦阿木矿区最先沉淀的硫化物为黄铁矿,其次是辉钼矿,闪锌矿和方铅矿形成相对较晚,因此在矿床的远端流体会聚集更多的Pb和Zn,则进入到远端的绿泥石和绿帘石中的 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Zn})$ 也会升高,表现为绿帘石中 $w(\text{Pb})$ 从近端 2.92×10^{-6} 升高至远端 76.7×10^{-6} 。由此可以推测元素迁移越远,在远端绿泥石和绿帘石中含量就会越高,K、Li、Ca、Sr和Ba等属于大离子亲石元素,随流体迁移活动性较强,在距矿化中心较远处相对富集。综上所述,元素的活动性及流体的硫逸度会影响蚀变矿物中微量元素的变化。

4.2.5 矿物共生组合

迪彦钦阿木矿床绿帘石总体表现为轻稀土元素相对重稀土元素富集,这是因为REE³⁺进入到绿帘石结构中主要替换Ca²⁺离子,置换方式为Ca²⁺+REE³⁺=(Al,Fe)³⁺+(Fe,Mg)²⁺,而轻稀土元素的离子半径与Ca²⁺离子更接近,因此绿帘石表现出轻稀土元素的相容性(Frei et al., 2004)。Eu²⁺的半径与Ca²⁺离子最接近,可进行更多的离子置换而使绿帘石呈现出明显的Eu正异常(图10)。绿帘石颗粒稀土元素总量各不相同,这可能与流体交代的原岩有关,迪彦钦阿木矿床的围岩主要为安山岩,主要由斜长石和角闪石组成,在安山岩中角闪石的REE分配系数高于斜长石(Rollinson, 2000),因此角闪石中所含的稀土元素总量较高,交代角闪石形成的绿帘石稀土元素含量也较高,但是由斜长石和钾长石蚀变而来的绿帘石颗粒中REE没有表现出不同的趋势,可能除蚀变矿物的类型外,还存在其他因素影响。

不同的矿物共生组合决定了各个矿物中元素的分配行为,矿物的元素组成是流体与体系中所有矿物相平衡分配的结果(赵振华,2016),因此不同的矿物共生组合也会影响微量元素在绿泥石和绿帘石中的变化。例如,Pb和Sr更易于进入绿帘石中取代Ca离子,有时甚至成为绿帘石的主量元素(Frei et al., 2004),因此在共生的绿泥石中 $w(\text{Sr})$ 和 $w(\text{Pb})$ 通常较低(表4)。 $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Au})$ 在黄铁矿中含量相对较高,更易于进入黄铁矿,根据质量守恒,在青磐岩化和钾化带之间的黄铁矿晕中将消耗一部分Cu和Au进入黄铁矿中,使其在青磐岩化阶段的流体中含量降低(Pacey et al., 2020b),并且Cu和Au对绿帘石和绿泥

石属于不相容元素,进入到绿泥石和绿帘石中含量就更少,因此在迪彦钦阿木矿床中绿帘石和绿泥石的 $w(\text{Cu})$ 和 $w(\text{Au})$ 含量均较低,甚至低于检测限。

5 结 论

(1) 迪彦钦阿木矿床主要的蚀变类型包括钾化、青磐岩化、磁铁矿化、黄铁矿化及碳酸盐化。青磐岩化叠加于钾化带之上,以绿帘石和绿泥石为标志性矿物。

(2) 青磐岩化带的绿泥石均为铁斜绿泥石,阳离子之间主要发生Al对四面体配位上Si的置换及Fe、Mg之间的相互置换。绿帘石属于普通绿帘石亚族,不同矿化强度的绿帘石的主量元素之间没有明显的差别。

(3) 靠近矿体中心的绿泥石具有较高的 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Co})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Ga})$ 、 $w(\text{Sn})$ 和 $w(\text{Ba})$,以及Ti/Sr、Ti/Pb和V/Ni比值,而离矿体中心较远的绿泥石具有较高的 $w(\text{Li})$ 、 $w(\text{Na})$ 、 $w(\text{K})$ 、 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Sr})$ 。绿帘石中成矿金属元素含量较低,离矿体中心较远的绿帘石具有较高的 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sb})$ 和 $w(\text{Pb})$,而 $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{V})$,以及Ti/Sr和V/Ni比值随矿体品位的升高而降低,可以作为寻找斑岩型矿床富矿体的指示标志。

(4) 迪彦钦阿木斑岩矿床绿泥石和绿帘石微量元素含量变化主要由流体成分、温度、硫逸度以及矿物共生组合等因素共同影响。

References

- Armbruster T, Bonazzi P, Akasaka M, Bermanec V, Chopin C, Gieré R, Heuss-Assbichler S, Liebscher A, Menchetti S, Pan Y and Pasero M. 2006. Recommended nomenclature of epidote-group minerals[J]. *European Journal of Mineralogy*, 18(5): 551-567.
- Baker M J, Wilkinson J J, Wilkinson C C, Cooke D R and Ireland T. 2020. Epidote trace element chemistry as an exploration tool in the Collahuasi district, northern Chile[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 749-770.
- Cao M, Qin K, Li G, Evans N J and Jin L. 2014. Abiogenic fischer-tropsch synthesis of methane at the Baogutu reduced porphyry copper deposit, western Junggar, NW-China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 179-198.
- Cooke D R, Baker M, Hollings P, Sweet G and Chang Z, Danyushevsky L, Gilbert S, Zhou T, White N C, Gemmel J B and Inglis S. 2014. New advances in detecting the distal geochemical footprints of porphyry systems—epidote mineral chemistry as a tool for vectoring and fertility assessments[J]. *Society of Economic Geologists*, 18: 157-152.
- Cooke D R, Wilkinson J J, Baker M, Agnew P, Martin H, Phillips J, Chang Z, Chen H, Wilkinson C C, Inglis S, Hollings P, Zhang L, Gemmel J B, White N C and Danyushevsky L. 2020. Using mineral chemistry to aid exploration: A case study from the Resolution porphyry Cu-Mo deposit, Arizona[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 813-840.
- Czamanske G K, Force E R and Moore W J. 1981. Some geologic and potential resource aspects of rutile in porphyry copper deposits[J]. *Econ. Geol.*, 76(8): 2240-2246.
- Deer W A, Howie R A and Iussman J. 1962. *Rock-forming minerals: Sheet silicates*[M]. London: Longmans. 1-270.
- Foster M D. 1962. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites[J]. *United States Geology Survey Prof Paper*, 414:33.
- Franz G and Liebscher A. 2004. Physical and chemical properties of the epidote minerals—An introduction[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56: 1-82.
- Frei D, Liebscher A, Franz G and Dulski P. 2004. Trace element geochemistry of epidote minerals[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56: 553-605.
- Guastoni A, Nestola F and Schiazza M. 2016. Post-magmatic solid solutions of $\text{CaCeAl}_2(\text{Fe}^{3+}_{23}\square_{1/3})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, allanite-(Ce) and REE-bearing epidote in miarolitic pegmatites of Permian Baveno granite (Verbania, central-southern alps, Italy)[J]. *Mineralogy and Petrology*, 111(3): 315-323.
- He G H, Zhou T F, Fan Y, Wang S W and Xiao Q L. 2018. Geochemical characteristics and exploration implications of chlorite in Shaxi porphyry copper gold deposit, Lujiang[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1247-1252(in Chinese with English abstract).
- Holliday J and Cooke D. 2007. Advances in geological models and exploration methods for copper ± gold porphyry deposits[J]. *Proceedings of Exploration*, 7: 791-809.
- Kranidiotis P and Maclean W H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Econ. Geol.*, 82(7): 1898-1911.
- Leng C B, Zhang X C, Huang Z L, Huang Q Y, Wang S X, Ma D Y, Luo T Y, Li C and Wen B. 2015. Geology, Re-Os ages, sulfur and lead isotopes of the Diyanqinamu porphyry Mo deposit, Inner Mongolia, NE China[J]. *Econo. Geol.*, 110: 557-574.
- Liu C, Deng J F, Xu L Q, Zhang Y, Zhao H D, Kong W Q, Li N, Luo Z H, Bai L B, Zhao G C and Su S G. 2011. A preliminary frame of magma tectonic Mo metallogenic events of Mesozoic Era in Da Hinggan Mountains and Xiao Hinggan Mountains areas[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(3): 166-178(in Chinese with English abstract).
- Lowell J D and Guilbert J M. 1970. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 65(4): 373-408.

- Luo G F, Wang Y H, Xue J Y and Zhang F S. 2001. A syntactic intergrowth between polytypes of diabantite from shengshuiyu[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 295-298(in Chinese with English abstract).
- Nie F J, Jiang S H, Zhang Y, Bai D M, Hu P, Zhao Y Y, Zhang W Y and Liu Y. 2007. Metallogenic regularity and prospecting directing in the middle and eastern part of China-Mongolia border[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Orován E and Hollings P. 2020. Exploring the green rock environment: An introduction[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 695-700.
- Pacey A, Wilkinson J J, Boyce A J and Millar I L. 2020a. Magmatic fluids implicated in the formation of porphyritic alteration: Oxygen, hydrogen, and strontium isotope constraints from the Northparkes porphyry Cu-Au district, New South Wales, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 729-748.
- Pacey A, Wilkinson J J and Cooke D R. 2020b. Chlorite and epidote mineral chemistry in porphyry ore systems: A case study of the Northparkes district, New South Wales, Australia[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 701-727.
- Rollison H R. 2000. Rock geochemistry[M]. Yang X M, Yang X Y and Chen S X translated. Hefei: University of Science and Technology of China Press (in Chinese).
- Seedorff E, Dilles J H and Proffett J M. 2005. Porphyry deposits characteristics and origin of hypogene features[J]. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 251-298.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Econ. Geol.*, 105: 3-41.
- Sun H R, Huang Z L, Li W, Leng C B, Ma D and Zhang X. 2014. Chronology, geochemistry and Sr-Nd isotope studies of Jurassic intrusions in the Diyanqinamu porphyry Mo mine, central Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 88: 85-97.
- Sun H, Huang Z, Li W, Ye L and Zhou J. 2015. Geochronological, isotopic and mineral geochemical constraints on the genesis of the Diyanqinamu Mo deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 70-83.
- Sun H R, Huang Z L, Leng C B, Zhu Z Q, Yang S X, Gan T and Du L J. 2014. Genetic relationship between the Diyanqinamu molybdenum deposit and the peripheral Pb-Zn Ag deposit in Dongwu Banner, Inner Mongolia: Constraints from S and Pb isotopes[J]. *Mineral Deposits*, 33(Suppl): 255-256(in Chinese).
- Tian F, Leng C B, Zhang X C, Tian Z D, Zhang Wei and Guo J H. 2019. Application of short-wave infrared spectroscopy in Gangjiang porphyry Cu-Mo deposit in Nimu ore field, Tibet[J]. *Earth Science*, 44(6): 2143-2154(in Chinese with English abstract).
- Tian Z D, Leng C B, Zhang X C, Yin C J, Zhang W, Guo J H and Tian F. 2018. Mineralogical characters of chlorites from Precambrian Metamorphic rocks in Yidun magmatic arc of Qinghai-Tibet Plateau and their geological implications[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 40(1): 36-48(in Chinese with English abstract).
- Vigneresse J L. 2007. The role of discontinuous magma inputs in felsic magma and ore generation[J]. *Ore Geology Reviews*, 30: 181-216.
- Wang P, Chen Y J, Wang C M, Zhu X F and Wang S X. 2017. Genesis and tectonic setting of the giant Diyanqin'amu porphyry Mo deposit in Great Hingan Range, NE China: Constraints from U-Pb and Re-Os geochronology and Hf isotopic geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 81: 760-779.
- Wang R L, Zhang Z C, Zeng Q D, Wang Y B, Guo Q, Chu H Y and Guo L X. 2018. The characteristics of ore-forming fluids and ore-forming mechanism of the Diyanqinamu super-large molybdenum deposit, Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3582-3596(in Chinese with English abstract).
- Wilkinson J J, Chang Z S, Cooke D R, Baker M J, Wilkinson C C, Inglis S, Chen H Y and Gemmel J B. 2015. The chlorite proximeter: A new tool for detecting porphyry ore deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 152: 10-26.
- Wilkinson C C, Cooke D R, Baker M J and Wilkinson J J. 2020. Exploration targeting in porphyry Cu systems using porphyritic mineral chemistry: A case study of the El Teniente deposit, Chile[J]. *Econ. Geol.*, 115(4): 771-791.
- Williams W and Sidney A. 1977. Rutile and Apatite: Useful prospecting guides for porphyry copper deposits[J]. *Mineralogical Magazine*, 41(318): 288-292.
- Xiao B, Chen H, Hollings P, Wang Y, Yang J and Wang F. 2018a. Element transport and enrichment during propylitic alteration in Paleozoic porphyry Cu mineralization systems: Insights from chlorite chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 102: 437-448.
- Xiao B, Chen H Y, Wang Y F, Han J S, Xu C and Yang J T. 2018b. Chlorite and epidote chemistry of the Yandong Cu deposit, NW China: Metallogenic and exploration implications for Paleozoic porphyry Cu systems in the eastern Tianshan[J]. *Ore Geology Reviews*, 100: 168-182.
- Xiao B and Chen H Y. 2020. Elemental behavior during chlorite alteration: New insights from a combined EMPA and LA-ICPMS study in porphyry Cu systems[J]. *Chemical Geology*, 543: 119-604.
- Yang C, Tang J X, Song J L, Zhang Z, Li Y, Sun X G, Wang Q, Ding S, Fang X, Li Y B, Wei L J, Wang Y Y, Yang H H, Gao K, Song Y and Lin B. 2015. Chlorite characteristic of Naruo Porphyry Cu (Au) deposit in Tibet and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 856-872(in Chinese with English abstract).
- Yang K, Lian C, Huntington J, Peng Q and Wang Q. 2005. Infrared spectral reflectance characterization of the hydrothermal alteration at the Tuwu Cu-Au deposit, Xinjiang, China[J]. *Mineralium Deposita*, 40: 324-336.
- Zane A and Weiss Z. 1988. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data[J]. *Rendiconti Lincei*, 9(9): 51-56.
- Zhang H, Zhang Y F, Xu Y H, Tian J X, Ren Z L, Li S Z and Xie Y J. 2016. Geological characteristics of the Diyanqinamu molybdenum deposit in Inner Mongolia and its mineralization genesis[J]. *Geology and Exploration*, 52(3): 451-461(in Chinese with English abstract).
- Zhang J J, Wang J, Li Y, Li A and Guo Z R. 2019. Mineral composition

- of epidote in Duobaoshan-Tongshan porphyry Cu-Mo deposit, Heilongjiang and its implications for mineralization[J]. *Global Geology*, 38(2): 362-377(in Chinese with English abstract).
- Zhang L J and Zhou T F. 2017. Minerals in-situ LA-ICPMS trace elements study and the applications in ore deposit genesis and exploration[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3437-3452(in Chinese with English abstract).
- Zheng Q R. 1987. Calculation of the Fe^{3+} and Fe^{2+} contents in silicate and Ti-Fe oxide minerals from EPMA data[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (1): 55-62(in Chinese with English abstract).
- Zhao Z H. 2016. Principles of trace element geochemistry (second edition)[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 何光辉,周涛发,裕范,王世伟,肖庆玲. 2018. 庐江沙溪斑岩型铜金矿床绿泥石的地球化学特征及找矿指示[J]. *矿床地质*, 37(6): 1247-1259.
- 刘翠,邓晋福,许立权,张昱,赵寒冬,孔维琼,李宁,罗照华. 2011. 大兴安岭—小兴安岭地区中生代岩浆-构造-铜成矿地质事件序列的初步框架[J]. *地学前缘*, 18(3): 166-178.
- 罗谷风,王玉华,薛纪越,张富生. 2001. 圣水峪辉绿泥石中多型的体衍生[J]. *矿物学报*, (3): 295-298.
- 聂凤军,江思宏,张义,白大明,胡朋,赵元艺,张万益,刘妍. 2007. 中蒙边境中东短金属矿床成矿晚了和找矿方向[M]. 北京:地质出版社. 1-574.
- 孙海瑞,黄智龙,冷成彪,朱兆庆,杨松学,甘婷,杜丽娟. 2014. 内蒙古东乌旗迪彦钦阿木铜矿与外围铅锌银矿之间的成因联系:来自S和Pb同位素的制约[J]. *矿床地质*, 33(增刊): 255-256.
- 田丰,冷成彪,张兴春,田振东,郭剑衡. 2019. 短波红外光谱技术在西藏尼木地区岗讲斑岩铜-钼矿床中的应用[J]. *地球科学*, 44(6): 2143-2154.
- 田振东,冷成彪,张兴春,尹崇军,张伟,郭剑衡,田丰. 2018. 青藏高原义敦岩浆弧前寒武系变质岩绿帘石矿物学特征及其地质意义[J]. *地球科学与环境学报*, 40(1): 36-48.
- 王瑞良,张招崇,曾庆栋,王永彬. 2018. 内蒙古迪彦钦阿木超大型铜矿床成矿流体特征及成矿机制[J]. *岩石学报*, 34(12): 3582-3596.
- 杨超,唐菊兴,宋俊龙,张志,李玉彬,孙兴国,王勤,丁帅,方向,李彦波,卫鲁杰,王艺云,杨欢欢,高轲,宋扬,林彬. 2015. 西藏拿若斑岩型铜(金)矿床绿帘石特征及其地质意义[J]. *地质学报*, 89(5): 856-872.
- 张昊,张乙飞,胥燕辉,田继勋,任志良,李帅值,谢玉江. 2016. 内蒙古迪彦钦阿木铜矿的地质特征和矿床成因[J]. *地质与勘查*, 52(3): 451-461.
- 张佳佳,王建,李研,李爱,郭翟蓉. 2019. 黑龙江多宝山-铜山斑岩铜(钼)矿床绿帘石矿物成分特征及其成矿指示意义[J]. *世界地质*, 38(2): 362-377.
- 张乐骏,周涛发. 2017. 矿物原位LA-ICPMS微量元素分析及其在矿床成因和预测研究中的应用进展[J]. *岩石学报*, 33(11): 347-3452.
- 郑巧荣. 1983. 由电子探针分析值计算 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} [J]. *矿物学报*, (1): 55-62.
- Rollison H R. 2000. 岩石地球化学[M]. 杨学明,杨晓勇,陈双喜,译. 合肥:中国科学技术大学出版社.
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理(第二版)[M]. 北京:科学出版社.