

文章编号: 1000-4734(2023)03-0343-15

# 滇西北羊拉铜矿床绿泥石成因矿物学

吉彦冰<sup>1,2</sup>, 杜丽娟<sup>1,2,3\*</sup>, 黄智龙<sup>3</sup>, 陈军<sup>1,2</sup>, 李波<sup>4</sup>,  
李鑫正<sup>1,2</sup>, 刘林林<sup>1,2</sup>, 杨再风<sup>1,2</sup>

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;  
3. 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; 4. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 位于三江特提斯成矿域的羊拉铜矿是一个典型的矽卡岩型矿床。羊拉铜矿床从侵入体到围岩发育一系列蚀变作用, 且具有明显的蚀变分带特征。然而, 前人对羊拉矿床蚀变矿物的研究主要集中于石榴子石等干矽卡岩阶段的矿物, 对区内广泛发育的绿泥石等退化蚀变阶段矿物缺乏系统的矿物学及成分的研究, 制约了对该矿床成矿过程的全面认识。为此, 本文以羊拉铜矿床矽卡岩型矿化中的绿泥石为研究对象, 利用电子探针 (EPMA) 以及激光剥蚀电感耦合等离子体 (LA-ICP-MS) 原位微区技术开展了成分分析。结果表明: 1) 羊拉铜矿床绿泥石可分为早晚 2 期, 早期绿泥石 (ChI-I) 与钙铁榴石及黄铜矿等硫化物共生, 晚期绿泥石 (ChI-II) 常与大量方解石共生, 2 类绿泥石均属于三八面体结构富 Mg 型绿泥石, 指示其形成于较为还原的环境。其 Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 替代及 Tschermark 替代机制是 2 类绿泥石主量元素的主要替代机制; 2) 绿泥石地质温度计计算结果在 140~281 °C, 平均 224 °C, 2 类绿泥石温度从 ChI-I→ChI-II 逐渐降低, 指示该成矿作用阶段属于中-低温热液蚀变范围; 3) 与矿化相关的早成矿阶段 (ChI-I) → 晚成矿阶段 (ChI-II), 绿泥石中微量元素 (Sc、Ti、Ga、V) 含量降低, 可能与热液流体温度逐渐降低有关, 暗示富含 Ti、Sc、Ga、V 等元素的绿泥石与矿化更加关系密切, 可以作为有效的矿化指示剂, 因此研究绿泥石微量元素的组成对矿床的勘查有一定的指示意义。

**关键词:** 绿泥石; 矽卡岩矿床; 微量元素; 成矿流体; 羊拉铜矿床

**中图分类号:** P579; P612      **文献标识码:** A      **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.106

**第一作者:** 吉彦冰, 女, 1999 年生, 硕士研究生, 从事热液矿床成因研究. E-mail: vivian\_ji.gy@foxmail.com

## The genetic mineralogy of chlorite in the Yangla copper deposit in the Northwestern Yunnan

Ji Yan-bing<sup>1,2</sup>, Du Li-juan<sup>1,2,3\*</sup>, Huang Zhi-long<sup>3</sup>, Chen Jun<sup>1,2</sup>, Li Bo<sup>4</sup>, Li Xin-zheng<sup>1,2</sup>,  
Liu Lin-lin<sup>1,2</sup>, Yang Zai-feng<sup>1,2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;  
2. Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Guizhou University, Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China; 4. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The Yangla copper deposit located in the Sanjiang Tethys metallogenic domain is a typical skarn deposit. A series of alterations, with obvious alteration zonation characteristics, are developed from the intrusion to the wallrocks in this deposit. However, previous studies on altered minerals of the Yangla copper deposit mainly focused on the anhydrous skarn stage minerals such as garnet. The lack of systematic mineralogical and compositional studies on the widely developed retrograde alteration stage minerals such as

**收稿日期:** 2022-07-26

**基金项目:** 国家自然科学基金 (编号: 41902085, 41862007); 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金 (编号: 202210); 贵州大学培育项目 (编号: 贵大培育[2020]7 号); 贵州大学自然科学专项 (特岗) 科研基金项目 (编号: 贵大特岗合字 (2022) 28 号)

\* 通讯作者, 女, 1989 年生, 博士, 副教授, 从事热液矿床成因研究. E-mail: ljdu@gzu.edu.cn

chlorite had restricted the comprehensive understanding of the mineralization process of the Yangla copper deposit. Therefore, in this paper, taking the chlorite in the skarn type mineralization of the Yangla copper deposit as the research object, we have carried out the chemical composition analysis of chlorite by using electron probe microanalysis (EPMA) and LA-ICP-MS in-situ technology and given results below. Two types of chlorite in the Yangla copper deposit have been classified. The early chlorite (Chl-I) was intergrown with the andradite, chalcopyrite and other sulfides, and the late chlorite (Chl-II) was often intergrown with a large amount of calcite. Both types of chlorite belong to Mg-rich chlorite with trioctahedral structure, indicating that they were formed in a relatively reduced environment. The Tschermark substitution mechanism of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  is the main substitution mechanism for major elements of two types of chlorites; 2) The calculation results of the chlorite geothermometer range from 140 °C to 281 °C, with an average of 224 °C. The temperatures of chlorites are gradually decreased from the Chl-I to Chl-II chlorites, indicating that they were formed in the range of medium and low temperature hydrothermal alteration; 3) From the early mineralization stage (Chl-I) to the late mineralization stage (Chl-II), the concentrations of trace elements (Sc, Ti, Ga, V) in chlorites are decreased, which may be related to the gradual decrease of the hydrothermal fluid temperature, indicating that the Ti, Sc, Ga, V-rich chlorite is closely related to mineralization and it can be used as an effective indicator for the relevant mineralization. Therefore, the study of compositions of trace elements in chlorite is of certain significance for the mineral exploration.

**Keywords:** chlorite; skarn deposit; trace elements; ore-forming fluids; Yangla copper deposit

位于“三江”成矿带中部的羊拉矿床是区内发现的大型铜矿床之一<sup>[1]</sup> (150 Mt Cu @ 1.03%, 图 1), 被认为是一个与印支期花岗闪长岩 (230 Ma) 有关的矽卡岩型矿床<sup>[2-4]</sup>。由于其在“三江”成矿带内的区位优势, 一直是地质学研究的热点。然而, 经过多年的开采, 羊拉矿山接替资源逐渐减少, 亟需新理论、新方法指导找矿勘探, 以缓解资源危机。

绿泥石是自然界中常见的含水层状硅酸盐矿物, 通常发育于热液蚀变活动与低级变质作用形成的蚀变岩中<sup>[5]</sup>。因其成分及晶体结构与形成的物化条件密切相关, 因此常被用作揭示热液蚀变过程和流体物化条件等<sup>[6-8]</sup>。比如, 绿泥石的  $\text{Al}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  值、以及绿泥石晶体层面网的间距  $d_{001}$  会随着温度的升高而增大<sup>[9-12]</sup>, 常利用此原理计算绿泥石形成时的温度, 即矿物温度计。另一方面, 运用较高精度的激光剥蚀电感耦合等离子技术 (LA-ICP-MS) 来探究斑岩型及矽卡岩矿床中蚀变矿物 (绿泥石、磷灰石、绿帘石等) 微量元素地球化学特征已积累了丰硕的成果<sup>[12-18]</sup>, 在矿床的深部勘查预测和热液演化示踪过程中起到了一定的指示作用。例如, 在印度尼西亚 Batu Hijau 斑岩铜-金矿床中研究中利用绿泥石的 Ti、V、Fe 和 Zn 含量变化及 Mg/Ca、Mg/Sr、Ti/Sr、Ti/Pb 和 V/Ni 指示矿化中心<sup>[13]</sup>, 利用绿泥石微量元素变化指导找矿勘探在我国土屋-延东斑岩型铜矿和鄂东南铜绿山铜-金-铁矽卡岩型矿床、铜山口铜-钼-钨矽卡岩型矿床等<sup>[15-16, 19-20]</sup>。

羊拉矿区从侵入体到围岩发育一系列蚀变作用, 不同蚀变带中发育石榴子石、辉石、绿泥石等特征蚀变矿物并与成矿关系密切<sup>[1, 3-4]</sup>。前人对羊拉铜矿蚀变矿物的研究集中在采用石榴子石微量元素、矿物包裹体、同位素等手段指示成矿前期的流体环境<sup>[3-4, 21-22]</sup>, 而对成矿中-后期广泛发育的绿泥石等低温蚀变矿物缺少系统的研究, 缺乏从蚀变矿物角度来反演成矿流体变化过程, 从而影响了成矿“流体演化-蚀变-成矿”过程的全面认识, 一定程度上制约了对成矿成因的研究和进一步的找矿勘探工作。本文以羊拉铜矿床典型蚀变矿物——绿泥石为研究对象, 在岩矿鉴定的基础上, 通过电子探针、LA-ICP-MS 微量元素分析, 探讨绿泥石矿物化学对成矿流体的物理化学条件的制约, 以及对找矿勘查的指示意义。

## 1 矿床地质及绿泥石矿相学特征

滇西北羊拉铜矿床, 是西南“三江”地区金沙江构造带内典型的矽卡岩型矿床, 矿床由路农、里农、江边、贝吾等 7 个矿段组成 (图 1a)。其中里农规模最大, 且里农岩体外接触带铜矿化带为羊拉铜

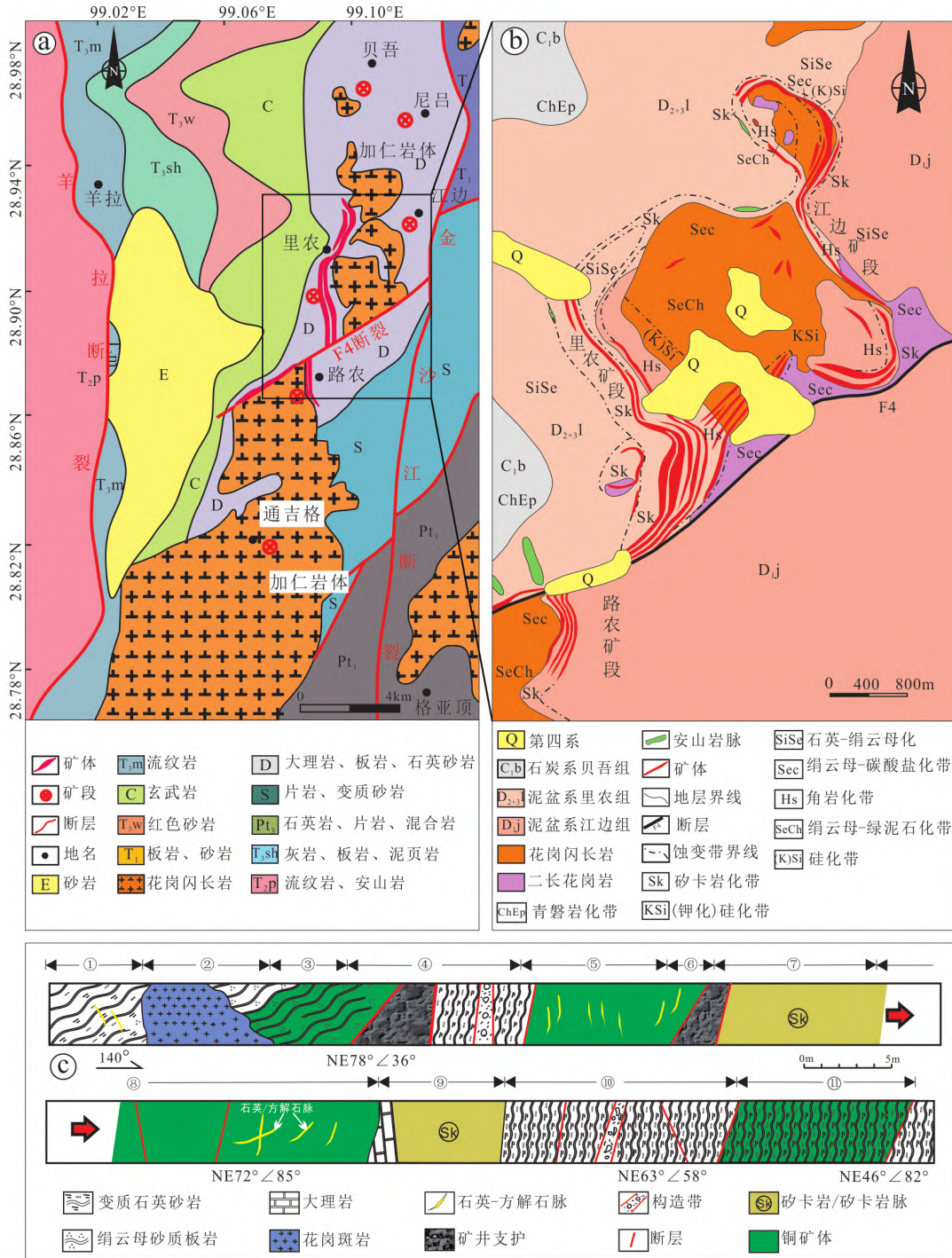


图 1 a. 羊拉铜矿地质简图 (据文献[1]); b. 羊拉矿区里农矿段蚀变分带平面图 (据云南省地质调查院, 2004 修编); c. 羊拉铜矿 3250 中段 41 号线剖面实测剖面图

Fig. 1. a. The sketch geological map for the Yangla Cu deposit (modified from reference[1]); b. The alteration zonal plan of the Linong oreblock in the Yangla Cu deposit (modified from Yunnan Geological Survey, 2004); c. Measured profile of Line 41 in the Adit 3250 from the Yangla Cu deposit.

矿主矿化带 (图 1b)。矿区出露志留系片岩、泥盆系大理岩、变质石英砂岩及砂质板岩, 富矿地层主要为泥盆系江边组三段及里农组一段角岩化变质石英砂岩、绢云砂质板岩夹透辉石-石榴子石砂卡岩<sup>[21]</sup>。构造活动以断裂为主, 以 NS 向金沙断裂和羊拉断裂规模较大。岩浆活动强烈, 侵入岩体分布广泛, 主要为印支期花岗闪长岩 (230 Ma) 矿体呈层状、似层状、透镜状、脉状产出, 总体倾向西。矿石矿物

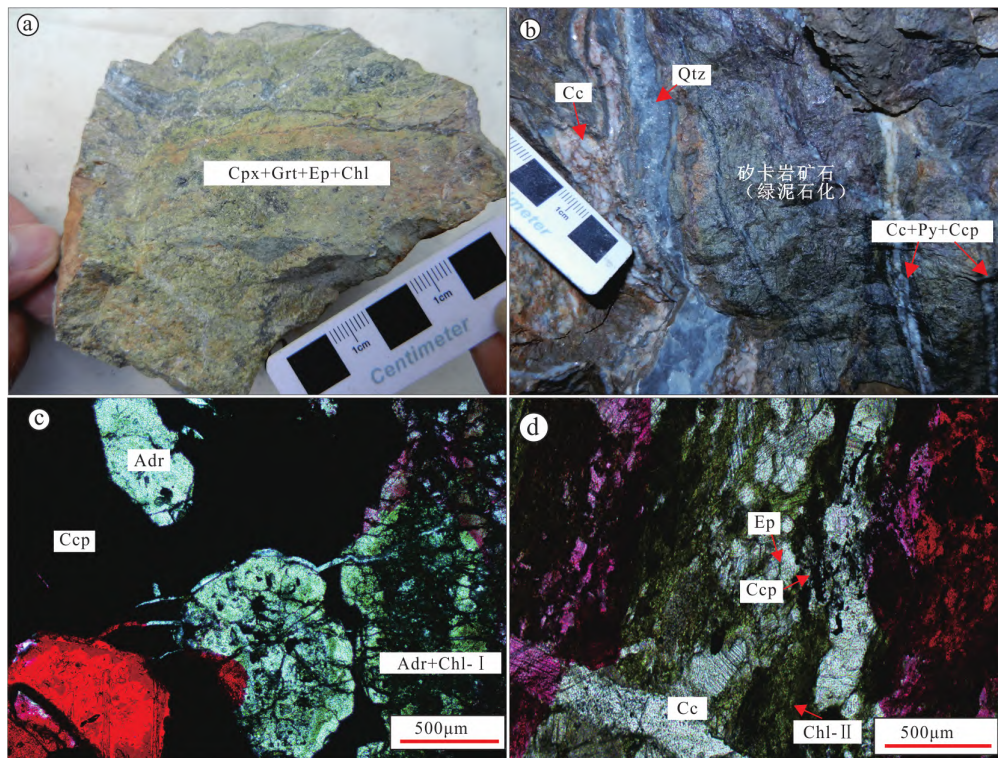


主要为黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、磁黄铁矿等，脉石矿物主要为钙铁榴石、辉石、绿泥石、绿帘石、方解石等。

根据羊拉铜矿热液蚀变特征、矿物共生组合关系，前人将羊拉铜矿的成矿过程划分为成矿前期、成矿期、表生期 3 个期次<sup>[1, 22]</sup>。成矿前期对应矽卡岩化过程中的干矽卡岩化蚀变阶段（以下简称干矽卡岩阶段），以形成大量无水硅酸盐矿物为特征（如石榴子石、透辉石等）。成矿期则以形成大量含水硅酸盐矿物、石英、方解石和铁的氧化物、Fe-Cu-Mo 的硫化物等金属矿物为特征。其成矿期矿物的形成可划分为早期成矿阶段和晚期成矿阶段 2 个亚阶段<sup>[1]</sup>。早期成矿阶段与湿矽卡岩化蚀变相对应（以下简称湿矽卡岩阶段），形成绿泥石、绿帘石等大量含水硅酸盐岩矿物，以及黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿等硫化物和磁铁矿。晚期成矿阶段对应于矿区的大规模硅化和碳酸盐化，以形成大量石英-方解石硫化物大脉为特征。

矿区围岩蚀变强烈，以矽卡岩化蚀变为主，受湿矽卡岩阶段的影响，干矽卡岩矿物受到不同的退化蚀变，形成如绿泥石、绿帘石和闪石类等含水矿物。在湿矽卡岩阶段，矿石主要表现为绿泥石、绿帘石等含水矽卡岩矿物与黄铁矿±磁铁矿±黄铜矿等金属矿物形成稠密浸染状至块状矿石。除此之外，从岩体→接触带→矽卡岩→矿体，绿泥石化和绿帘石化等均有出现，蚀变程度不一，常叠加在矽卡岩化、绢云母化、碳酸盐化及硅化蚀变带之上。由于绿帘石和绿泥石广泛交代角闪石、辉石、石榴子石等矿物，岩石表面呈现明显的绿色（图 2a、b）。在羊拉铜矿床中，绿泥石呈浸染状、鳞片状与方解石、石英、绿帘石以及黄铜矿、黄铁矿等硫化物共生（图 2a~d）。根据矿物组合差异，可将矿床绿泥石分为 2 种类型：

第 1 类绿泥石 Chl-I 主要交代钙铁榴石，形成骸晶结构（图 2c），呈浸染状，大小通常在 500 μm 左右，与大量黄铜矿等硫化物等共生；第 2 类绿泥石 Chl-II 呈鳞片状，粒径较小，大多小于 300 μm，主要与碳酸盐矿物（如方解石）共生（图 2d）。可见，2 种绿泥石分别是早期成矿阶段和晚期成矿阶段流体交代蚀变的产物。



Gr-石榴子石；Adr-钙铁榴石；Ccp-黄铜矿；Qtz-石英；Cc-方解石；Chl-绿泥石；Ep-绿帘石

图 2 羊拉铜矿床矿石手标本照片、镜下照片

Fig. 2. Photos and micrographs for hand specimens of ores from the Yangla Cu deposit.

## 2 样品及分析方法

选取羊拉铜矿 3250 中段 41 号线剖面 (图 1c) 进行系统的蚀变分带划分与系统采样。在此基础上, 对与矿化密切相关的 2 种绿泥石样品开展了系统的电子探针 (EPMA) 主量元素和激光剥蚀电感耦合等离子质谱 (LA-ICP-MS) 微量元素分析。

电子探针分析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进行, 使用 EPMA-1600 电子探针显微分析仪 (EPMA), 加速电压为 25 kV, 束流为 10 nA, 束斑尺寸为 10  $\mu\text{m}$ 。所有分析元素的最低检测限约为 0.02%。

LA-ICP-MS 分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas Pro, 该系统配备有 193 nm ArF-excimer 激光器和相关光学系统; ICP-MS 则为美国 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a。分析时采用的激光剥蚀孔径为 60  $\mu\text{m}$ , 激光脉冲为 10 Hz, 能量为 80 mJ, 以 He 作为剥蚀物质的载气。分析标样为美国国家标准局人工合成标准玻璃 NIST SRM610、美国地质调查局人工合成 USGS 系列标准玻璃 GSE-1G 和 BCR-2G。分析时, 每测定 8 个样品点后依次测定 NIST610、GSE-1G 和 BCR-2G。每个时间分辨分析数据包 20~30 s 的空白信号与 50 s 的样品信号, 信号采集时间为 40 s, 具体分析方法见柳小明等<sup>[23]</sup>。对分析数据的离线处理 (包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算) 采用软件 ICPMSDataCal 10.8 程序<sup>[24-25]</sup>完成。

一般来说, 绿泥石会存在一些矿物包体或不完全交代留下的残留物<sup>[7]</sup>, 因此需要对电子探针和 LA-ICP-MS 数据进行筛选。对于 EPMA 数据, 一般认为  $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})>0.5\%$  的绿泥石存在混染, 因此本文选取排除混染之后的剩余数据。LA-ICP-MS 的时间分辨信号谱图中, 除大多数平坦的信号外 (图 3a), 存在一些矿物包裹体信号, 如 Ti、Sr (图 3b) 等, 在之后的分析中剔除了该部分测试数据。在本次采样中, Chl-I 大部分样品存在其他矿物显微细粒包裹体 (锆石、金红石等) (图 3b), 在讨论之前我们对可能混染的、不合格的数据进行剔除, 剩下 3 组  $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})<0.5\%$  的绿泥石数据, 相对于 Chl-II 的微量元素数据量, Chl-I 的点数较少, 但 3 组 Chl-I 微量元素成分相近表明其可以代表该期绿泥石的微量成分含量。

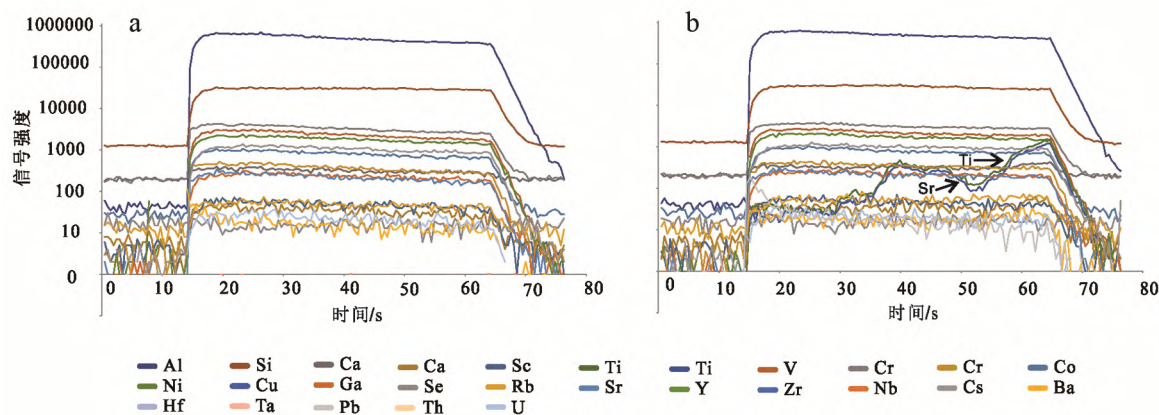


图3 羊拉铜矿绿泥石 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 3. Representative time-resolved depth profiles for chlorites from the Yangla Cu deposit.

## 3 分析结果

采用电子探针分析了绿泥石中 Na、Mg、Al、Fe 等 11 种元素并以 14 个氧原子作为基准计算特征值  $\text{Al}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Al}^{\text{VI}}$  (表 1)。羊拉矿床绿泥石的主要化学成分为:  $w(\text{SiO}_2)$  30.97%~34.996%,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  10.70%~13.68%,  $w(\text{FeO})$  22.21%~24.51%,  $w(\text{CaO})$  0.25%~0.46%,  $w(\text{MgO})$  16.94%~19.00%, 而其他成分含

量较低, 部分低于检测限。除此之外, 羊拉矿床绿泥石相对其他矿床绿泥石更富  $\text{FeO}^{\text{T}[15-16, 19]}$  (图 4)。羊拉矿床绿泥石 LA-ICP-MS 微量元素结果表明 (表 2, 图 5), Al、Si、Ca、Sc、V、Cr、Co、Ni、Zn、

表 1 羊拉铜矿绿泥石电子探针分析结果及特征值()

Table 1. Electron microprobe analyses and calculated characteristic values of chlorites from the Yangla Cu deposit

绿泥石类型	样品号	$w_{\text{B}}/\%$										
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
Chl-I	4-1	0.05	17.84	11.96	32.48	23.46	0.13	0.01	0.29	0.02	0.02	0.08
Chl-I	4-2	0.06	17.17	12.70	32.56	22.21	0.12	0.00	0.36	0.02	0.02	0.07
Chl-I	4-3	0.01	18.31	10.70	32.75	23.53	0.13	0.00	0.41	0.02	0.00	0.07
Chl-I	4-4	0.04	18.97	12.84	32.66	22.90	0.16	0.00	0.28	0.01	0.02	0.08
Chl-I	4-5	0.03	17.48	13.03	33.52	22.90	0.13	0.00	0.32	0.01	0.04	0.06
Chl-I	4-6	0.04	19.00	12.63	31.79	23.58	0.15	0.01	0.27	0.01	0.03	0.05
Chl-I	4-7	0.02	16.71	13.59	33.92	21.30	0.16	0.04	0.46	0.03	0.01	0.06
Chl-I	4-9	0.03	17.94	13.09	35.00	22.61	0.16	0.05	0.44	0.02	0.01	0.07
Chl-I	4-13	0.00	18.86	12.32	32.66	23.43	0.14	0.02	0.38	0.02	0.06	0.06
Chl-I	4-14	0.02	18.32	12.33	32.43	22.97	0.15	0.01	0.39	0.03	0.05	0.05
Chl-I	4-15	0.02	18.52	12.31	32.46	23.65	0.15	0.00	0.40	0.02	0.08	0.05
Chl-II	3-1	0.04	18.05	12.74	32.71	24.51	0.20	0.00	0.30	0.02	0.05	0.04
Chl-II	3-2	0.02	17.06	13.68	32.44	22.36	0.22	0.01	0.28	0.02	0.05	0.06
Chl-II	3-3	0.01	17.28	12.51	31.68	24.04	0.23	0.03	0.30	0.02	0.04	0.06
Chl-II	3-4	0.03	17.79	12.63	31.05	23.97	0.21	0.05	0.30	0.01	0.05	0.05
Chl-II	3-5	0.04	16.94	12.93	32.26	24.00	0.20	0.02	0.38	0.02	0.04	0.07
Chl-II	3-6	0.00	17.28	13.26	32.35	23.23	0.22	0.02	0.25	0.02	0.04	0.06
Chl-II	3-7	0.04	17.51	12.69	30.97	23.61	0.24	0.00	0.41	0.02	0.09	0.09
Chl-II	3-8	0.02	17.97	12.03	31.18	23.09	0.21	0.02	0.25	0.01	0.02	0.05
Chl-II	3-14	0.04	17.30	12.83	31.25	22.25	0.22	0.03	0.35	0.03	0.05	0.07
Chl-II	3-15	0.04	18.42	13.05	32.58	23.85	0.25	0.02	0.35	0.03	0.05	0.08
Chl-II	3-17	0.06	18.16	12.62	31.10	23.24	0.21	0.01	0.26	0.02	0.04	0.05

绿泥石类型	样品号	$n_{\text{B}}$ (以 14 个氧原子为基准计算)												
		Na	Mg	Al	Si	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Cr	Ni	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>
Chl-I	4-1	0.01	2.89	1.53	3.31	2.13	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.69	0.84
Chl-I	4-2	0.01	2.79	1.63	3.33	2.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.67	0.97
Chl-I	4-3	0.00	2.99	1.38	3.36	2.15	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.64	0.74
Chl-I	4-4	0.01	3.00	1.60	3.25	2.03	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.75	0.86
Chl-I	4-5	0.01	2.77	1.63	3.34	2.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.66	0.97
Chl-I	4-6	0.01	3.04	1.60	3.20	2.11	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.80	0.79
Chl-I	4-7	0.00	2.66	1.71	3.40	1.90	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.60	1.11
Chl-I	4-9	0.01	2.77	1.60	3.40	1.96	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.60	1.00
Chl-I	4-13	0.00	2.99	1.55	3.26	2.09	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.74	0.81
Chl-I	4-14	0.00	2.94	1.57	3.28	2.07	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.72	0.85
Chl-I	4-15	0.00	2.95	1.55	3.26	2.12	0.01	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.74	0.81
Chl-II	3-1	0.01	2.85	1.59	3.26	2.17	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.74	0.85
Chl-II	3-2	0.00	2.74	1.74	3.28	2.02	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.72	1.02
Chl-II	3-3	0.00	2.81	1.61	3.25	2.20	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.75	0.86
Chl-II	3-4	0.01	2.90	1.63	3.19	2.19	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.81	0.82
Chl-II	3-5	0.01	2.73	1.65	3.27	2.17	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.73	0.92
Chl-II	3-6	0.00	2.77	1.68	3.27	2.09	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.73	0.95
Chl-II	3-7	0.01	2.87	1.64	3.20	2.17	0.02	0.00	0.05	0.00	0.01	0.01	0.80	0.84
Chl-II	3-8	0.00	2.97	1.57	3.24	2.14	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.76	0.81
Chl-II	3-14	0.01	2.85	1.67	3.25	2.06	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.75	0.92
Chl-II	3-15	0.01	2.90	1.63	3.23	2.11	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.77	0.86
Chl-II	3-17	0.01	2.97	1.63	3.20	2.13	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.80	0.83

Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Ba、Cs 等元素含量相对较高, 而 REE、U、Se 和 Th 元素含量在检测限附近或低于检测限。除主量元素外, Cr、V、Ni、Ga、Sr、Cs、Ba 含量较高, 可达  $10N \times 10^{-6} \sim 1000N \times 10^{-6}$ , 而 Sc、Cu、Ce、Y、Zr、Nb 含量较低, 仅在  $0.01N \times 10^{-6} \sim 10N \times 10^{-6}$  之间。从 Chl-I 到 Chl-II, Sc、Ni、Ti、Ga、V、Cr、Co 呈现降低的趋势。

表2 羊拉铜矿绿泥石 LA-ICPMS 微量元素组成 ( $w_B/10^{-6}$ )  
Table 2. Trace element compositions of chlorites from the Yangla Cu deposit

绿泥石类型	样品号	Ti	Ca	V	Sc	Cr	Co	Ni	Cu	Pb	Ga
Chl-I	G4-2	69.4	3660	299	2.81	178	72.2	1030	1.82	1.00	49.4
Chl-I	G4-4	68.7	5139	293	2.75	179	68.2	1045	2.22	1.59	47.7
Chl-I	G4-5	91.8	6258	294	3.21	205	73.3	998	2.13	1.84	48.4
Chl-I	G4-6	90.3	4963	294	3.33	212	73.6	1008	1.99	1.78	50.1
Chl-I	G4-7	103	4143	246	2.91	169	60.1	828	3.19	1.87	41.3
Chl-I	G4-8	63.7	3305	299	2.35	152	70.8	1033	0.99	1.06	48.7
Chl-I	G4-9	104	4970	297	2.60	204	73.8	992	2.16	1.69	50.2
Chl-I	G4-10	96.8	17928	351	4.05	393	74.2	953	2.11	5.23	49.8
Chl-I	G4-11	71.9	4611	340	3.36	430	69.4	1031	1.45	1.53	52.3
Chl-I	G4-12	82.3	9497	311	3.18	318	69.4	946	3.03	2.33	50.3
Chl-I	G4-16	56.8	5591	174	2.41	60.6	82.4	1061	0.35	1.58	51.9
Chl-I	G4-18	62.4	13246	175	2.45	53.1	72.4	865	0.79	2.75	45.5
Chl-I	G4-19	54.2	7836	172	2.12	64.3	77.3	930	0.95	1.78	48.1
Chl-I	G4-20	61.6	8850	172	2.09	76.7	75.3	901	1.10	2.29	47.8
Chl-I	G4-21	88.0	5758	178	2.55	161	74.5	964	0.76	4.33	50.5
Chl-I	G4-22	61.6	4725	160	2.48	100	81.5	1006	0.94	1.49	50.3
Chl-I	G4-23	52.1	5132	155	2.15	90.7	78.5	965	0.52	1.27	48.4
Chl-I	G4-24	85.9	13904	189	2.56	114	74.2	898	0.78	3.16	49.3
Chl-I	G4-25	84.0	11198	191	2.81	55.0	69.3	837	0.62	2.43	47.0
Chl-I	G4-26	89.3	7244	184	2.56	48.6	72.0	910	1.21	1.85	48.8
Chl-I	G4-27	64.0	5993	177	2.45	53.5	80.8	1054	0.71	1.95	53.6
Chl-I	G4-28	49.8	5111	158	2.46	55.5	81.1	1006	1.09	1.27	49.4
Chl-I	G4-30	42.1	10350	153	2.34	45.0	68.6	836	0.88	2.10	44.2
Chl-I	G4-31	41.1	6610	152	2.28	49.5	79.6	1062	0.53	1.43	48.9
Chl-I	G4-32	53.0	6618	173	2.64	61.3	78.5	1030	1.08	1.73	57.0
Chl-I	G4-35	42.1	15457	147	2.40	112	74.4	854	1.35	3.44	45.8
Chl-I	G4-37	57.0	15153	142	2.42	93.4	80.6	1011	1.35	2.72	45.9
Chl-I	G4-38	69.4	8444	146	2.35	145	77.3	918	1.60	1.77	46.8
Chl-I	G4-39	55.6	11224	153	2.28	78.1	82.2	955	1.76	2.29	46.1
Chl-I	G4-40	46.4	6786	143	2.34	62.7	82.3	1020	1.41	1.33	48.3
Chl-I	G4-41	65.7	7211	150	2.48	69.5	76.2	965	5.39	2.22	49.5
Chl-I	G4-42	61.7	11608	153	2.58	65.4	79.3	1048	1.85	2.28	47.0
Chl-I	G4-43	48.1	14023	149	2.50	72.5	83.4	996	1.55	2.37	46.9
Chl-I	G4-44	91.0	25730	149	2.68	150	78.9	956	1.64	2.59	45.9
Chl-I	G4-47	51.9	19446	146	2.18	102	81.5	946	1.95	4.66	45.7
Chl-I	G4-48	49.2	7759	132	2.41	101	79.9	995	1.91	1.51	46.4
Chl-I	G4-49	107	15471	140	3.59	105	74.5	962	2.39	3.43	47.5
Chl-I	G4-50	112	8108	135	2.97	107	79.2	864	1.29	1.91	48.9
Chl-I	G4-51	90.7	8671	123	2.85	89.1	79.1	991	2.06	1.72	45.3
Chl-I	G4-52	73.0	18329	141	3.39	91.7	75.9	858	2.33	5.02	45.4
Chl-I	G4-57	65.2	4532	147	2.58	106	72.7	1063	1.27	1.31	49.1
Chl-I	G4-58	41.2	4427	129	2.57	127	75.8	1034	1.38	1.26	45.0
Chl-I	G4-59	111	5637	142	2.94	179	82.7	985	1.86	2.10	50.9
Chl-I	G4-60	188	6957	325	3.88	416	70.4	1117	1.67	2.32	52.9
Chl-I	G4-61	220	6894	351	4.11	441	76.7	1255	1.68	1.57	56.6
Chl-II	G3-5	217	12553	389	14.4	906	105	1177	1.05	1.57	62.3
Chl-II	G3-7	233	3531	487	10.2	761	137	1491	0.85	2.12	63.9
Chl-II	G3-8	166	3594	464	9.35	724	125	1410	0.72	1.52	62.4

续表 2

绿泥石类型	样品号	Ce	Rb	Sr	Ba	Cs	Y	Zr	Nb	Th	U
Chl-I	G4-2	0.06	2.76	28.3	71.4	31.1	0.96	0.25	0.04	0.00	0.79
Chl-I	G4-4	0.19	3.24	31.1	74.8	29.8	0.86	0.43	0.04	0.01	0.59
Chl-I	G4-5	0.24	3.86	32.7	37.1	38.9	1.51	0.84	0.07	0.02	1.22
Chl-I	G4-6	0.13	3.51	31.0	31.0	37.3	0.98	0.63	0.06	0.01	1.12
Chl-I	G4-7	0.20	3.51	26.8	69.4	30.6	0.71	1.80	0.04	0.02	0.73
Chl-I	G4-8	0.18	2.78	25.9	29.9	31.4	0.79	0.43	0.05	0.00	0.67
Chl-I	G4-9	0.14	3.19	33.7	24.6	35.5	1.17	0.57	0.05	0.05	1.47
Chl-I	G4-10	1.46	5.54	60.7	25.3	45.9	1.57	1.36	0.08	0.09	1.67
Chl-I	G4-11	0.05	3.57	31.9	12.2	41.1	1.33	0.94	0.05	0.08	1.03
Chl-I	G4-12	0.46	4.27	39.0	17.9	37.5	0.84	1.06	0.15	0.09	0.99
Chl-I	G4-16	0.08	6.01	35.3	13.3	55.5	1.48	0.34	0.00	0.01	0.66
Chl-I	G4-18	0.71	33.0	57.6	20.9	179	0.94	0.51	0.05	0.02	0.65
Chl-I	G4-19	0.27	17.4	39.3	14.5	102	0.66	0.56	0.03	0.04	0.45
Chl-I	G4-20	0.35	20.6	40.2	14.5	83.3	0.73	0.78	0.01	0.04	0.56
Chl-I	G4-21	0.16	15.8	35.5	14.9	78.9	1.17	1.95	0.03	0.01	0.60
Chl-I	G4-22	0.04	7.86	30.2	12.7	54.4	1.11	0.67	0.01	0.02	0.46
Chl-I	G4-23	0.04	6.10	31.3	11.4	46.1	0.84	0.59	0.00	0.01	0.36
Chl-I	G4-24	0.80	33.4	62.3	23.8	132	0.97	2.57	0.02	0.02	0.52
Chl-I	G4-25	0.52	54.4	52.4	18.7	239	0.83	2.69	0.03	0.01	0.54
Chl-I	G4-26	0.08	51.6	50.0	17.6	190	0.84	2.26	0.06	0.03	0.51
Chl-I	G4-27	0.07	11.5	38.6	16.2	62.7	1.31	0.51	0.04	0.03	0.68
Chl-I	G4-28	0.04	6.53	31.8	13.8	46.0	0.91	0.36	0.14	0.02	0.47
Chl-I	G4-30	0.42	30.7	52.6	23.2	190	0.76	0.28	0.05	0.02	0.50
Chl-I	G4-31	0.21	4.34	34.7	16.2	44.6	1.17	0.28	0.00	0.03	0.49
Chl-I	G4-32	0.09	7.20	39.7	20.4	53.0	1.29	0.32	0.02	0.03	0.70
Chl-I	G4-35	1.01	16.6	51.8	18.1	73.4	1.00	0.43	0.05	0.00	0.59
Chl-I	G4-37	0.28	9.67	51.0	16.4	55.0	1.24	0.37	0.01	0.02	0.53
Chl-I	G4-38	0.30	4.05	35.1	9.50	34.8	0.92	0.29	0.21	0.01	0.33
Chl-I	G4-39	0.77	6.14	36.7	10.5	39.1	1.22	0.24	0.01	0.02	0.39
Chl-I	G4-40	0.16	3.06	33.2	9.50	33.3	1.09	0.22	0.06	0.06	0.38
Chl-I	G4-41	0.13	11.7	33.2	11.7	50.4	1.17	0.42	0.29	0.03	0.52
Chl-I	G4-42	0.33	6.02	44.5	13.0	36.9	1.23	0.37	0.18	0.07	0.53
Chl-I	G4-43	0.78	4.35	60.0	13.0	40.3	1.23	0.25	0.11	0.04	0.61
Chl-I	G4-44	0.47	16.7	59.0	16.5	67.4	1.32	0.31	0.04	0.05	0.60
Chl-I	G4-47	1.68	4.64	57.9	109	45.6	1.61	0.34	0.04	0.14	0.61
Chl-I	G4-48	0.16	4.45	37.9	9.70	45.2	1.08	0.35	0.03	0.06	0.36
Chl-I	G4-49	1.31	4.93	50.0	7.20	42.2	1.50	0.55	0.04	0.05	0.90
Chl-I	G4-50	0.65	3.06	39.3	18.6	28.0	1.07	0.54	0.02	0.04	0.50
Chl-I	G4-51	0.60	2.96	37.0	10.4	28.4	1.17	0.36	0.10	0.01	0.54
Chl-I	G4-52	1.87	6.48	64.3	10.6	39.3	1.67	0.34	0.14	0.06	0.98
Chl-I	G4-57	0.09	3.92	33.6	62.6	45.4	1.31	0.24	0.04	0.04	0.46
Chl-I	G4-58	0.09	4.11	31.6	11.9	44.8	1.12	0.22	0.21	0.04	0.34
Chl-I	G4-59	0.06	4.79	37.3	37.2	53.7	1.26	0.49	0.06	0.01	0.40
Chl-I	G4-60	0.20	6.43	34.5	58.7	57.4	0.57	3.73	0.15	0.07	0.87
Chl-I	G4-61	0.13	6.27	30.4	34.7	58.4	0.93	3.65	0.05	0.07	1.09
Chl-II	G3-5	1.17	6.22	39.2	11.2	81.4	1.45	6.60	0.00	0.02	0.58
Chl-II	G3-7	0.07	6.36	27.9	13.2	82.2	1.31	2.03	0.00	0.01	1.14
Chl-II	G3-8	0.06	5.44	25.5	11.3	84.4	1.33	1.64	0.00	0.01	1.07

## 4 讨 论

### 4.1 绿泥石种属及主量元素替代机制

电子探针分析结果表明, 在  $R^{2+}$ -Si(apfu)图解中 (图 6a), 矿区 2 类绿泥石均落入三八面体绿泥石区域, 并靠近斜绿泥石-鲕绿泥石端元, 富 Mg、Fe 而相对贫 Al, 总体属于相对富镁类型 (图 6b)。前



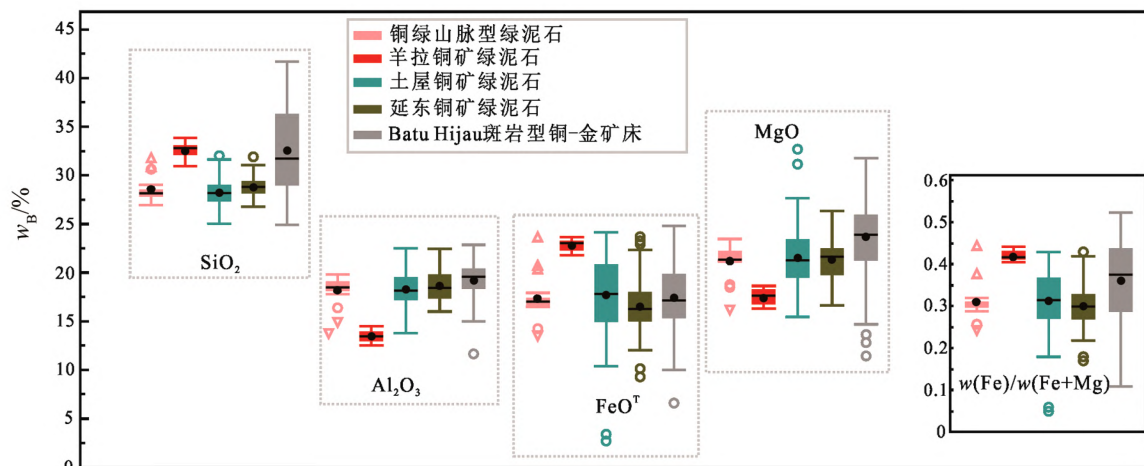


图4 羊拉铜矿绿泥石电子探针成分箱状图

Fig. 4. Box diagram of EPMA compositions for chlorites from the Yangla Cu deposit.

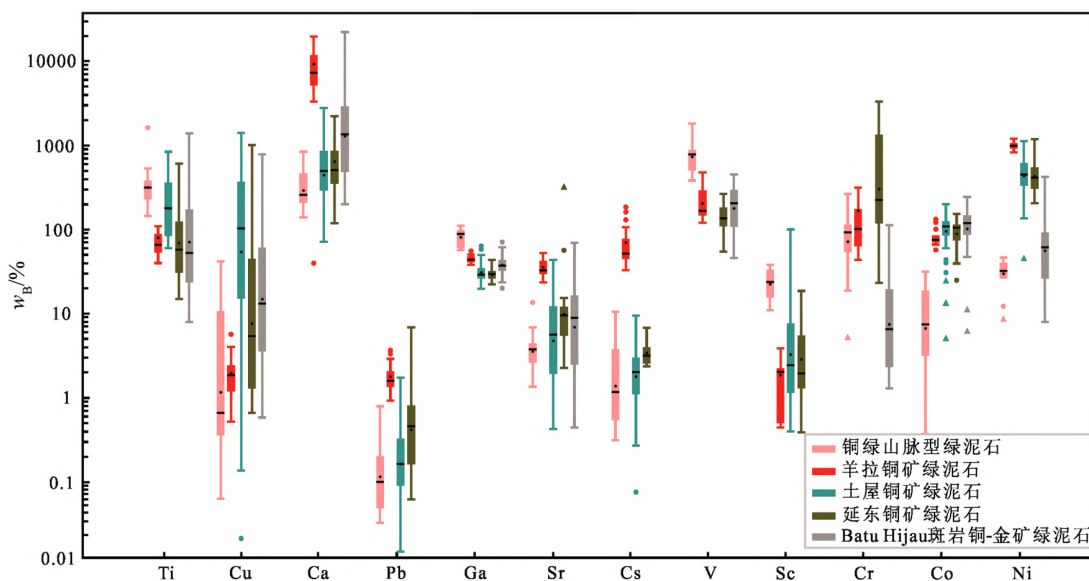


图5 羊拉铜矿绿泥石微量元素成分箱状图

Fig. 5. Box diagram for trace elements in chlorites from the Yangla Cu deposit.

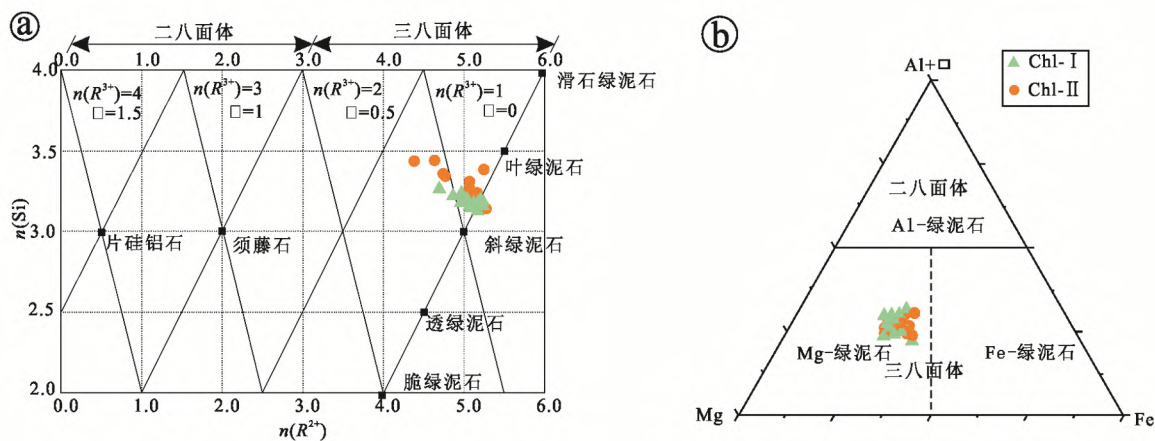


图6 a.羊拉矿区绿泥石  $R^{2+}$ -Si 二元图解; b. 羊拉矿区绿泥石(Al+□)-Mg-Fe 分类图解 (底图据文献[29-30])

Fig. 6. Classification diagrams for chlorites from the Yangla Cu deposit.

人研究认为, 在热液蚀变过程中, 富镁绿泥石更容易形成于低氧且酸性的条件下, 而还原环境则更易于形成富铁的绿泥石<sup>[26]</sup>。由此可见, 羊拉铜矿绿泥石形成于低氧低 pH 的环境。

绿泥石中离子间相互置换普遍, 已有的研究证明, 可能存在 3 种主要的替换方式, 分别是  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  之间的任意替换; Tschermak 替代  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Si}(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$  替换<sup>[27]</sup>以及二八-三八面体  $3(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) \rightarrow \square + 2\text{Al}^{\text{VI}}$  替换<sup>[28]</sup>, 通常情况下, 绿泥石晶格中, Si 和  $\text{Al}^{\text{IV}}$  占据四面体位置,  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Al}^{\text{VI}}$  占据八面体位置。与铜绿山铜金铁矽卡岩型矿床<sup>[19]</sup>、都龙锡锌多金属矿床等都相似<sup>[17]</sup>, 在羊拉铜矿的绿泥石中有明显的 Mg 与 Fe 之间的任意置换 (图 7a)。指示 Mg 与 Fe 之间的任意置换可能是绿泥石主量替代的重要机制。由于 Si- $\text{Al}^{\text{IV}}$ 、 $(\text{Mg}+\text{Fe})$ - $\text{Al}^{\text{VI}}$ 、 $(\text{Si}+\text{Mg}+\text{Fe})$ -Al 之间有良好的相关性关系(图 7b~e), 暗示 Tschermak 替代也是羊拉铜矿绿泥石重要的元素替代机制。除此之外, 前人研究发现绿泥石中  $\text{Al}^{\text{IV}}$  会

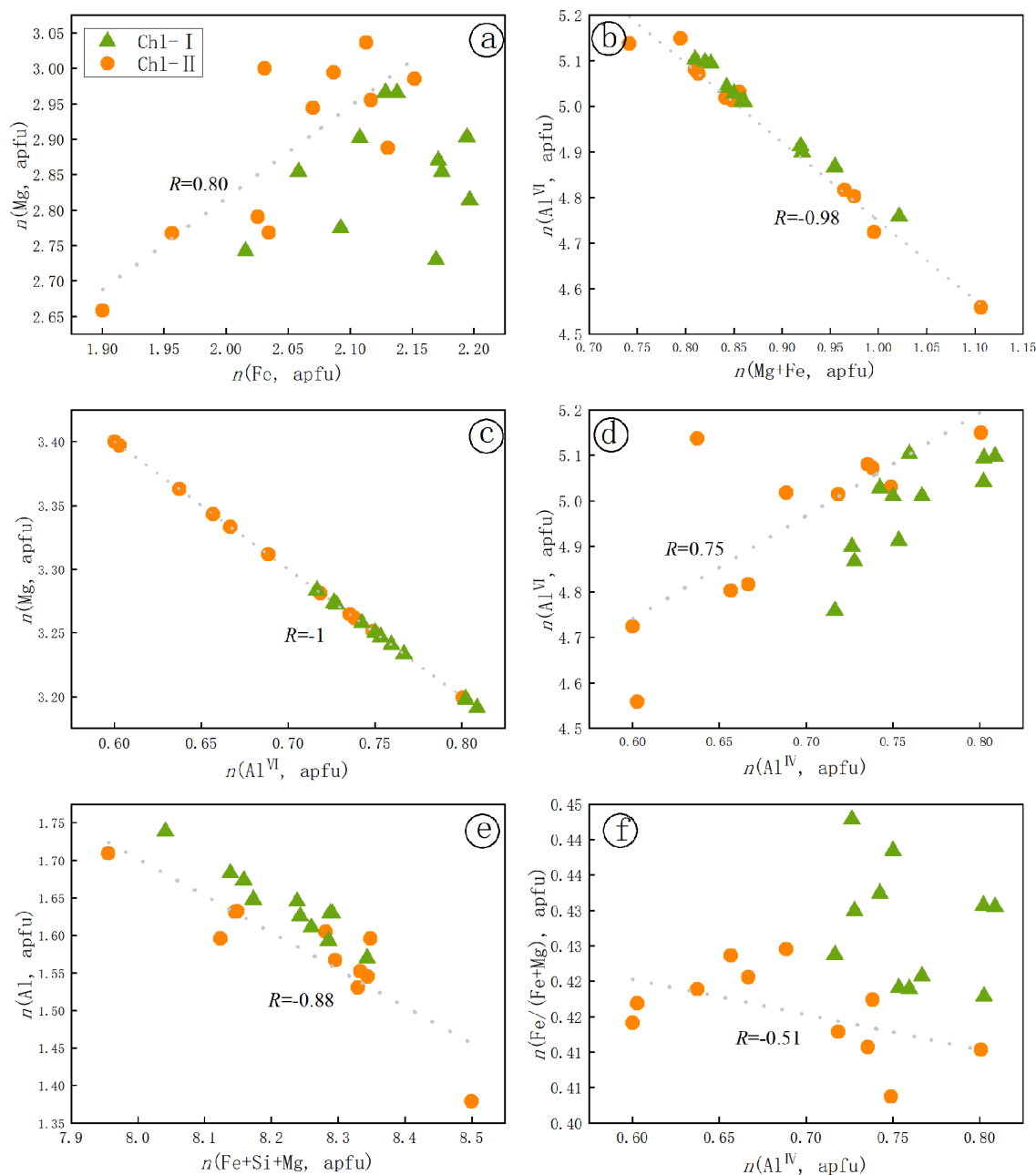


图 7 羊拉铜矿绿泥石散点图

Fig. 7. Binary plots of major elements for chlorites from the Yangla Cu deposit.

随着  $w_{\text{Fe}}/w_{\text{(Fe+Mg)}}$  值升高<sup>[29]</sup>, 也就是说在  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-Si}$  置换的时候会同时发生  $\text{Fe-Mg}$  置换, 使得更多的  $\text{Mg}$  进入绿泥石 (图 7f), 而在羊拉绿泥石中未见明显的正相关关系, 表明不存在该替换方式。

## 4.2 绿泥石地质温度计

绿泥石是一种中-低温地质环境的常见矿物, 其成分和结构变化与形成温度之间的关系一直备受关注<sup>[11, 28-29, 32-33, 35]</sup>, 过去几十年建立了多种类型的绿泥石地质温度计<sup>[11, 28, 32]</sup>, 其中基于晶体结构不同位置离子数的绿泥石地质温度计因其易于计算而被广泛使用<sup>[33]</sup>。McDowell 和 Elders<sup>[34]</sup>发现绿泥石的  $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}^{\text{IV}}$  和八面体空位与结晶温度呈良好的线性关系, Cathelinea 和 Nieva<sup>[10]</sup>则利用其相关性, 对绿泥石进行了首次地温测量。此外, 有学者认为, 绿泥石结晶温度不仅取决于  $\text{Al}^{\text{IV}}$  含量, 还受  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  比率的影响<sup>[29]</sup>, 因此需要对绿泥石地质温度计进行校正<sup>[29, 33, 35]</sup>。

本文以 6 种不同的绿泥石地质温度计计算其形成温度并作成矿温度直方图 (图 8)。根据不同的经验公式, 计算得出温度范围在  $106\sim 281\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间。在  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  相关性较弱 (图 7f,  $R=-0.51$ ) 的情况下, 使用改进的经验地温测量法<sup>[33, 35, 39]</sup>校正绿泥石温度难以得到精准数据。相比之下单纯使用经验地温测量法<sup>[10]</sup> (TCN85-Octahedral Vacancy) 计算绿泥石温度效果较好, 计算得出的温度 ( $140\sim 281\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 图 8b) 与前人已发表的羊拉铜矿石英-硫化物阶段流体包裹体均一温度 ( $142\sim 294\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 基本一致<sup>[4]</sup>。因此, 这一温度范围可以代表羊拉绿泥石的形成温度且指示该阶段的成矿温度属于中-低温热液蚀变。

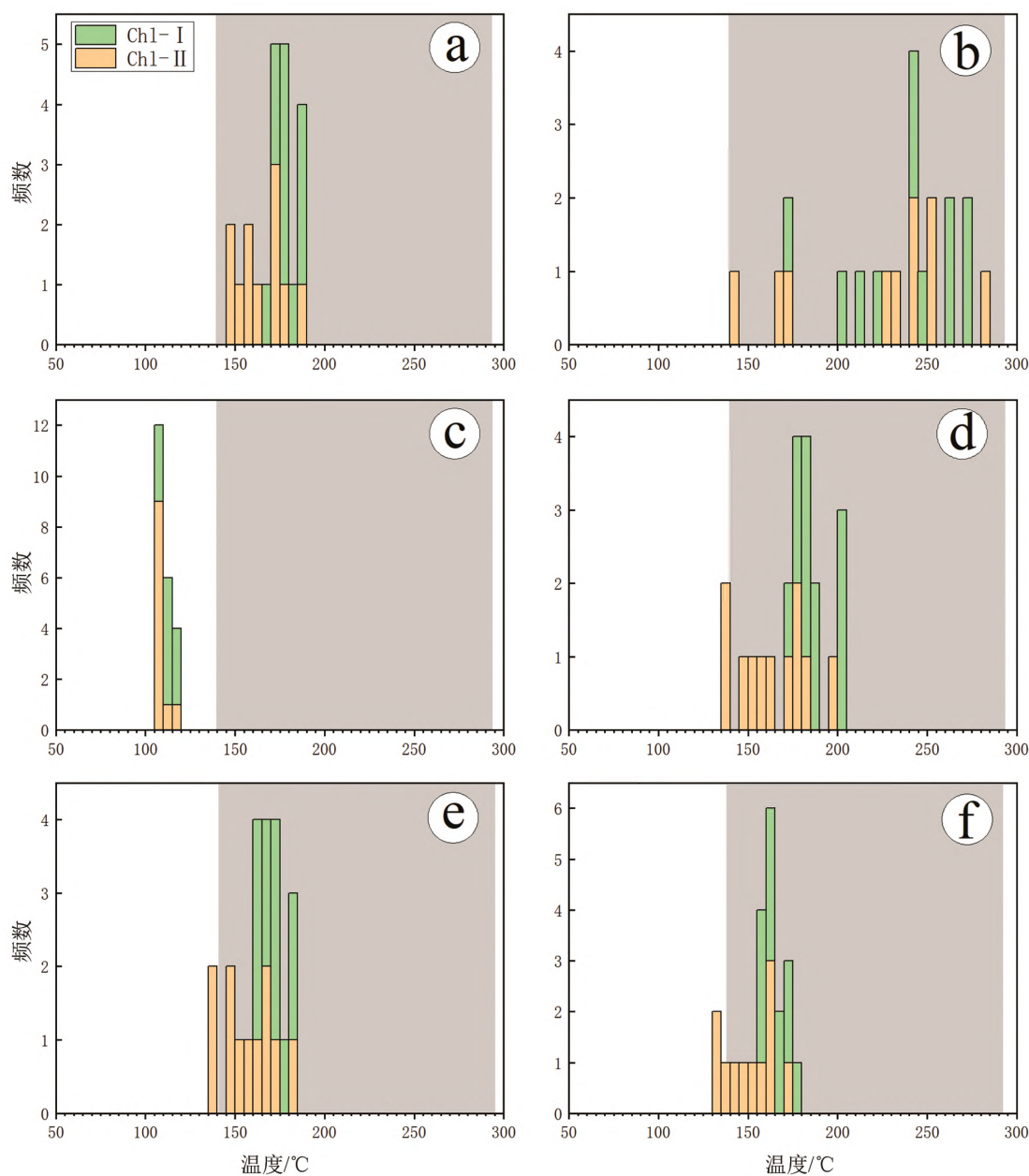
实验表明, 温度的降低可以降低  $\text{Cu}$  的氯化物的稳定性, 从而促使络合物分解<sup>[36-37]</sup>。因此, 成矿流体的冷却是金属沉淀的有效方式。前人对羊拉铜矿矽卡岩矿物的研究表明, 成矿前期为一个高温高氧逸度的物化环境 ( $430\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[4, 21]</sup>。因此, 羊拉铜矿成矿前期至成矿期逐渐降温。此外, 多种计算方法综合来看 (图 8), 2 类绿泥石温度从  $\text{Chl-I}\rightarrow\text{Chl-II}$  逐渐降低。由于 2 种绿泥石分别是早期成矿阶段和晚期成矿阶段流体交代蚀变的产物, 可以推测早期成矿阶段 $\rightarrow$ 晚期成矿阶段, 随着温度的逐渐降低, 含水硅酸盐矿物及硫化物逐渐沉淀。综上所述, 成矿前期 $\rightarrow$ 早成矿阶段 $\rightarrow$ 晚成矿阶段 3 个阶段是一个持续降温的过程。因此, 暗示流体冷却是羊拉铜矿  $\text{Cu}$  沉淀成矿的有效机制。

## 4.3 绿泥石地球化学成分控制因素及找矿勘查指示意义

绿泥石化学组分变化能够反映成矿流体的物理化学特征 (如原岩成分、温度、氧化还原状态等) 并指示热液中心受其形成过程物化条件的影响<sup>[7, 13]</sup>, 因此研究绿泥石的化学组成对矿床的深部勘查和热液演化示踪起到了重要的作用<sup>[12-17, 19]</sup>。例如 Batu Hijau 斑岩铜-金矿床中高  $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$  及  $\text{Mg}/\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}/\text{Sr}$  等比值高的绿泥石可以指示热液中心<sup>[13]</sup>, 我国延东、土屋、铜山口等矿床中也发现了相似的规律<sup>[15-16, 19]</sup>。Wilkinson 等<sup>[13]</sup>认为 Batu Hijau 矿床的绿泥石微量元素分布受岩体距离、温度双重因素控制。一些易于在流体中更容易迁移或沉淀温度较低的元素 (如  $\text{Zn}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Eu}$  和  $\text{Li}$  等), 更容易受到流体向外迁移过程的影响而被带到距离岩体相对较远的位置沉淀。而 Xiao 等<sup>[16]</sup>认为绿泥石中  $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Li}$  和  $\text{Sr}$  微量元素组成主要受其形成温度的控制,  $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$  以及  $\text{Ca}$  等元素的分布除受温度影响外, 围岩的化学组成也具有重要贡献。

与铜绿山矿床的脉型绿泥石、土屋斑岩铜矿、延东斑岩铜矿、Batu Hijau 斑岩铜金矿床相比 (图 4; 图 5), 羊拉铜矿绿泥石  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  含量略低而具有较高的  $\text{FeO}$  含量和  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  值, 且具有较高的流体活动性要元素 (如  $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  等) 可能是由于羊拉的绿泥石是通过交代钙铁榴石、黄铁矿、方解石等富  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ca}$  的矿物形成<sup>[13, 15-17, 19]</sup>。另一方面可能是因为矽卡岩型  $\text{Cu-Fe}$  矿床的成矿流体本身就是富  $\text{Fe}$  和  $\text{Ca}$  的, 因而与斑岩型富  $\text{Si}$  和贫  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ca/Mg}$  矿床的流体具有明显差别。同时, 前人研究表明,  $\text{Ca}^+$  可以通过类质同象替换  $\text{Mg}^+$  或  $\text{Fe}^{2+}$  进入绿泥石晶格的八面体位置<sup>[28]</sup>, 并且  $\text{Sr}$  和  $\text{Ca}$  具有相似的电价和离子

半径,也可以通过类质同象的方式进入绿泥石晶格中<sup>[40]</sup>。因此,被交代的矿物也可能是羊拉绿泥石微量元素组成差异的因素之一。



温度计: TCN85-Al<sup>IV</sup>(a) 和 TCN85-Octahedral Vacancy (b)根据文献[10]; TK90-Si (c)根据文献[35]; TJ91-Al<sup>IV</sup>(d) 根据文献[35,39]; TZF95-Al<sup>IV</sup>(e) 根据文献[33]; TES00-Al<sup>IV</sup>(f) 根据文献[35]  
灰色区域为羊拉铜矿区石英-硫化物阶段流体包裹体均一温度[4]

图 8 羊拉铜矿绿泥石形成温度直方图

Fig. 8. Histograms of formation temperatures for chlorites from the Yangla Cu deposit.

本次研究发现,羊拉铜矿中 Chl-I→Chl-II微量元素(Sc、Ni、Ti、Ga、V、Cr、Co)呈现降低的趋势(图 9),其中 Ti、Sc、Ga、V 等元素变化趋势与国内外其他矿床研究结果一致<sup>[12-17,19]</sup>。由于这些元素主要受热液流体温度控制<sup>[16]</sup>,从早成矿阶段(Chl-I)进入晚成矿阶段(Chl-II),随成矿温度逐渐降低,这些元素在绿泥石中的含量降低。因此,温度是影响绿泥石微量元素变化的关键因素之一。Ni、Co 等元素的含量变化则与前人研究结果略有不同,也表现出明显的温度控制,可能是由于随着温度下



降, 矿床中与绿泥石共生的丰富的贱金属硫化物(黄铁矿、黄铜矿等)作为 Ni、Co 等元素的重要宿主矿物逐渐沉淀, 导致绿泥石中 Ni、Co 含量减少<sup>[41]</sup>。但总体而言, 2 类绿泥石化学组成具有一定的规律性, 且指示了高含量 Ti、Sc、Ga、V 等元素的出现可能指示其与矿化密切相关, 因此他们的出现可以作为有效的矿化指示剂。这一发现对深入研究总结矽卡岩型矿床绿泥石微量元素在矿区的分布以及识别找矿勘查体系具有重要意义。

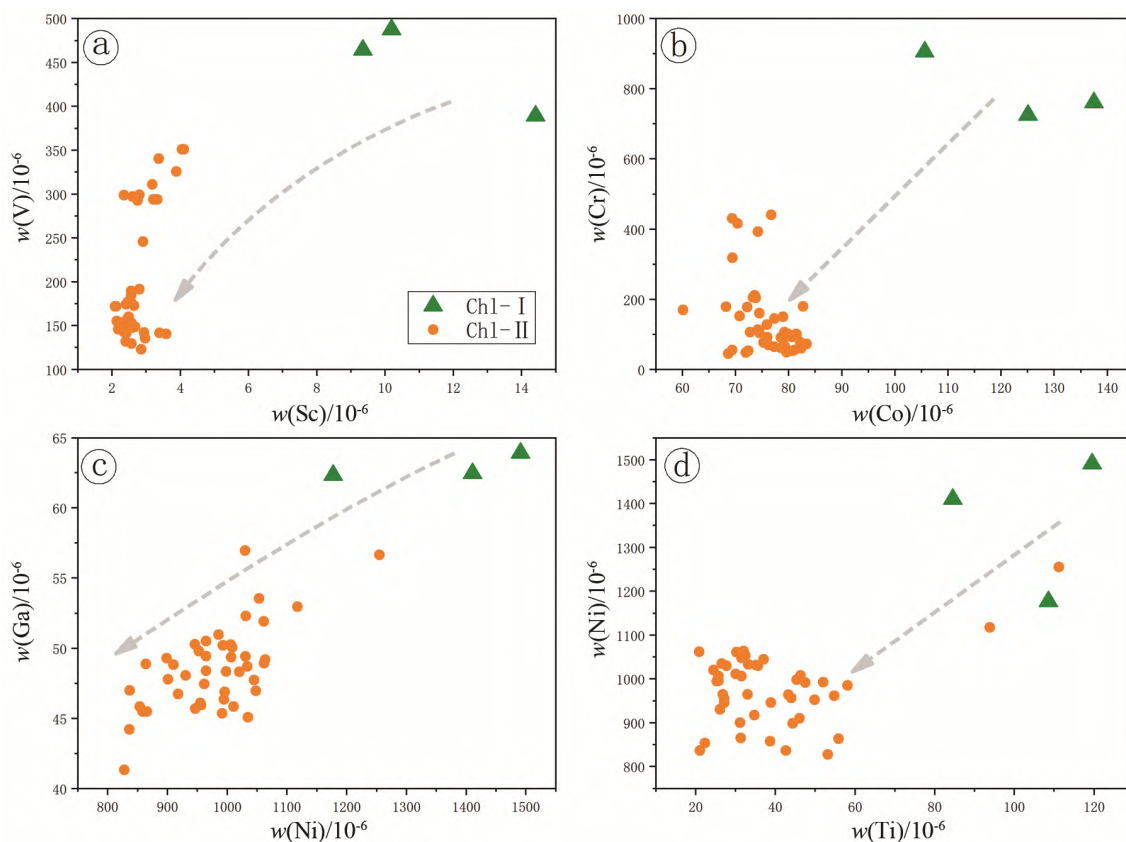


图9 羊拉铜矿绿泥石微量元素相关性图解

Fig. 9. Diagrams of relationships of trace elements for chlorites from the Yangla Cu deposit.

## 5 结论

1) 羊拉铜矿普遍发育的绿泥石均属于三八面体的富 Mg 型绿泥石, 指示其形成于较为还原的环境。绿泥石主量元素的替代机制主要为  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  替代和 Tschermak 型替代。

2) 绿泥石的地质温度计计算结果为  $140\sim 281\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 平均为  $229\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 指示该时期的成矿作用属于中-低温热液蚀变范围。相对来说 Chl-I 至 Chl-II 温度略微下降, 对应了羊拉铜矿夕卡岩不同阶段的产物。

3) 与矿化相关的早成矿阶段 (Chl-I)  $\rightarrow$  晚成矿阶段 (Chl-II), 微量元素 (Sc、Ti、Ga、V) 在绿泥石中含量降低, 可能与热液流体温度逐渐降低有关, 指示了高含量 Sc、Ti、Ga、V 等元素的出现可能指示其与矿化密切相关, 因此他们的出现可以作为有效的矿化指示剂。这一发现对矿床尺度的勘查具有一定指示意义。

## 参 考 文 献:

- [1] Zhu J J, Hu R Z, Righards J P, et al. Genesis and Magmatic-Hydrothermal Evolution of the Yangla Skarn Cu Deposit, Southwest China[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2015, 110(3), 631-652.
- [2] Meng X Y, Mao J W, Zhang C Q, et al. The timing, origin and T-fO<sub>2</sub> crystallization conditions of long-lived magmatism at the Yangla copper deposit, Sanjiang Tethyan orogenic belt: Implications for post-collisional magmatic-hydrothermal ore formation[J]. *Gondwana Research*, 2016, 40:211-229.
- [3] Du L J, Li B, Huang Z L, et al., Carbon-oxygen isotopic geochemistry of the Yangla Cu skarn deposit, SW China: Implications for the source and evolution of hydrothermal fluids. *Ore Geology Reviews*, 2017 (88): 809-821.
- [4] Du L J, Li B, Huang Z L, et al., Mineralogy, Fluid Inclusion, and Hydrogen and Oxygen Isotope Studies of the Intrusion-Related Yangla Cu Deposit in the Sanjiang Region, SW China: Implications for Metallogenesis and Deposit Type[J]. *Resource Geology*, 2019 (7): 28-49.
- [5] Deer W A. Howie R A. Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals[M]. Hong Kong: Longman Scientific Technical, 1967,55(1): 113-114.
- [6] Walshe J L. A6-Component Chlorite Solid-Solution Model and the Conditions of Chlorite Formation in Hydrothermal and Geothermal Systems[J]. *Economic Geology*, 1986, 81(3): 681-703.
- [7] Inoue A, Kurokawa K, Hatta T. Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, Southwestern Hokkaido, Japan[J]. *Resource Geology*, 2010, 60(1): 52-70.
- [8] Bourdelle, F. and Cathelineau, M. Low-Temperature Chlorite Geothermometry: A Graphical Representation Based on a T-R<sup>2+</sup>-Si Diagram[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2015, 27(5): 617-626.
- [9] Hayes J B. Polytypism of Chlorite in Sedimentary Rocks. *Clays and Clayminerals*[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1970, 18, 285-306.
- [10] Cathelineau, M, Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico)geothermal system. *Contrib[J]. Miner. Petrol.* 1985, 91: 235-244.
- [11] 刘燧平, 张少颖, 张华锋. 绿泥石的成因矿物学研究综述[J]. *地球科学前沿*, 2016, 6(3): 264-282.
- [12] Cooke D R, Baker M, Hollings P, et al. New advances in detecting the distal geochemical footprints of porphyry systems-epidote mineral chemistry as a tool for vectoring and fertility assessments[J]. *Economic Geology*, 2014, 127-152.
- [13] Wilkinson J J, Chang Z, Cooke D R, et al. The chlorite proximitor: A new tool for detecting porphyry ore deposits[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 152: 10-26.
- [14] Wilkinson J J, Cooke D R, Baker M J, et al. Porphyry indicator minerals and their mineral chemistry as vectoring and fertility tools[M]. *Geological Survey of Canada*, 2017, 67-77.
- [15] Xiao B, Chen H Y, Hollings P, et al. Element transport and enrichment during propylitic alteration in Paleozoic porphyry Cu mineralization systems: insights from chlorite chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018a, 102: 437-448.
- [16] Xiao B, Chen H Y, Wang Y F, et al. 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*, 2018b, 100: 168-182.
- [17] 刘仕玉, 刘玉平, 叶霖, 等. 云南马关都龙锡锌多金属矿床绿泥石成因矿物学[J]. *矿物学报*, 2022, 42(1): 1-13.
- [18] 王炜, 冷成彪, 张兴春, 等. 内蒙古迪彦钦阿木斑岩铜矿床绿泥石和绿帘石矿物化学特征及其成矿指示意义[J]. *矿床地质*, 2021, 40(2): 241-261.
- [19] Zhang S T, Xiao B, Long X P, et al. Chlorite as an exploration indicator for concealed skarn mineralization: Perspective from the Tonglushan Cu-Au-Fe skarn deposit, Eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126.
- [20] Chu G B, Zhang S T, Zhang X B, et al. Chlorite chemistry of Tongshankou porphyry-related Cu-Mo-W skarn deposit, Eastern China: Implications for hydrothermal fluid evolution and exploration vectoring to concealed orebodies[J]. *Ore Geology Reviews*, 122.
- [21] Xie S X, Yang L Q, He W T, et al. Garnet trace element geochemistry of Yangla Cu deposit in NW Yunnan, China: Implications for multistage ore-fluid activities in skarn system[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 141.
- [22] 杜丽娟, 黄智龙, 李波等. 滇西北羊拉铜矿床构造地球化学特征及成矿预测. *矿物学报*, 2017, 37 (4): 401-409.
- [23] 柳小明, 高山, 袁洪林, 等. 193nmLA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. *岩石学报*, 2002, (3): 408-418.
- [24] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 2008, 257(1-2): 34-43
- [25] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*, 2011, 284(3-4): 283-295.
- [26] Inoue A. Formation of clay minerals in hydrothermal environments[A]. Velde B. *Origin and Mineralogy of Clays*[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1995, 268-329.
- [27] Cathelineau M. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature[J]. *Clay Minerals*, 1988, 23(4): 471-485.

- [28] Inoue A, Meunier A, Patrier-Mas P, et al. Application of Chemical Geothermometry to Low-Temperature Trioctahedral Chlorites[J]. *Clays Clay Miner*, 2009, 57(3): 371-382.
- [29] Kranidiotis P, Maclean W H. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Econ.Geol.*, 1987, 82(7): 1898-1911.
- [30] Wiewiora A, Weiss Z. Crystallochemical Classifications of Phyllosilicates Based on the Unified System of Projection of Chemical Composition: II. The Chlorite Group.*Clay Minerals*, 1990, 25(1):83-92
- [31] Zane A and Weiss Z A. procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data[J]. *Rendiconti Lincei*,1998, 9(1):51-56.
- [32] Yavuz F, Kumral M, Karakaya N, et al. A Windows program for chlorite calculation and classification[J]. *Computers & Geosciences*, 2015, 81: 101-113.
- [33] Zang W, Fyfe W S. Chloritization of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia Gold Deposit, Carajas, Brazil[J]. *Miner. Deposita*,1995, 30: 30-38.
- [34] McDowell S D, Elders W A. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contrib. Miner. Petrol*, 1980, 74(3):293-310.
- [35] El-Sharkawy, M F. Talc mineralization of ultramafic affinity in the eastern desert of Egypt[J]. *Miner. Deposita*, 2000, 35(4): 346-363.
- [36] Kavalieris I, Walshe J L, Halley S, et al. Dome-related gold mineralization in the Pani volcanic complex, North Sulawesi, Indonesia; a study of geologic relations, fluid inclusions, and chlorite compositions[J]. *Econ. Geol.* 1990, 85(6): 1208-1225.
- [37] Ulrich T, Gunther D, Heinrich C A. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina[J]. *Economic Geology*, 2001, 96(8):1743-1774.
- [38] Liu W, Mcphail D C. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic-hydrothermal solutions[J]. *Chemical Geology*, 2005, 221(1): 21-39.
- [39] Jowett E C. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer[C] // GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting, , Program with Abstracts 16,1991: A62.
- [40] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [41] Brzozowski M J, Samson I M, Gagnon J E, et al. Controls on the chemistry of minerals in late-stage veins and implications for exploration vectoring tools for mineral deposits: an example from the Marathon Cu-Pd deposit, Ontario, Canada[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018,190: 109-129.