

芙蓉锡矿田骑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*

李鸿莉^{1,2} 毕献武¹ 胡瑞忠¹ 彭建堂¹ 双燕^{1,2} 李兆丽^{1,2} 李晓敏^{1,2} 袁顺达^{1,2}
Li HongLi^{1,2}, Bi XianWu¹, HU RuiZhong¹, PENG JianTang¹, SHUANG Yan^{1,2}, Li ZhaoLi^{1,2}, Li XiaoMin^{1,2}, YUAN ShunDa^{1,2}

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, 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

2007-07-24 收稿, 2007-08-30 改回.

Li HL, Bi XW, Hu RZ, Peng JT, Shuang Y, Li ZL, Li XM and Yuan SD. 2007. Mineral chemistry of biotite in the Qitianling granite associated with the Furong tin deposit: Tracing tin mineralization signatures. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10):2605-2614

Abstract The Qitianling granite complex associated with the Furong tin deposit is composed primarily of hornblende-biotite granite and biotite granite, with the latter being intruded later than the former. Electron microprobe analysis indicates that biotite from hornblende-biotite granite is annite and that biotite from biotite granite is siderophyllite. The biotite from hornblende-biotite granite has higher MgO and TiO₂ contents but lower Al₂O₃ contents than the biotite from biotite granite. The crystallization temperatures and oxygen fugacities (log*f*_{O₂}) of the biotite in hornblende-biotite granite are 680 to 740°C and -16.00 to -15.31 respectively, and those of the biotite in biotite granite are 530 to 650°C and -19.20 to -17.5 respectively. The temperatures and oxygen fugacities decrease gradually from hornblende-biotite granite to biotite granite. Study of the nature of the hydrothermal fluids coexisting with the Qitianling granite indicates that the values of log(*f*_{H₂O}/*f*_{HF})^{fluid}, log(*f*_{H₂O}/*f*_{HCl})^{fluid} and log(*f*_{HF}/*f*_{HCl})^{fluid} of the hydrothermal fluids coexisting with hornblende-biotite granite are 4.22 to 4.39, 2.78 to 3.24 and -1.82 to 1.73 respectively, and those of the hydrothermal fluids coexisting with biotite granite are 3.27 to 3.53, 2.85 to 3.22 and -0.75 to -0.22 respectively. Therefore the fluids coexisting with the two types of granite are different obviously in nature, and there is a positive correlation between the contents of Cl and Sn in hydrothermal fluids and the crystallization differentiation index of magmas. From hornblende-biotite granite to biotite granite, hydrothermal fluids separated during magmatic crystallization became Cl- and Sn-rich with magmatic evolution, and the ore-forming fluids should be mainly derived from the magmatic hydrothermal fluids separated during the crystallization of biotite granitic magma.

Key words Qitianling granite, Furong tin deposit, Mineral chemistry of biotite, Sn mineralization

摘要 芙蓉锡矿田骑田岭复式岩体主要由早阶段角闪石黑云母花岗岩和晚阶段黑云母花岗岩组成。电子探针分析结果表明角闪石黑云母花岗岩中的黑云母属于铁黑云母,黑云母花岗岩中的黑云母属于铁叶云母。相对于黑云母花岗岩,角闪石黑云母花岗岩中黑云母的MgO、TiO₂含量偏高,Al₂O₃含量偏低。矿物化学研究结果显示,角闪石黑云母花岗岩中黑云母的结晶温度、氧逸度(log*f*_{O₂})分别为680°C~740°C、-16.00~-15.31,黑云母花岗岩中黑云母的结晶温度、氧逸度分别为530°C~650°C、-19.20~-17.50。从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩,岩浆结晶温度和氧逸度逐渐降低。与花岗岩有关的共存流体性质的研究发现,与角闪石黑云母花岗岩共存的热液流体log(*f*_{H₂O}/*f*_{HF})^{fluid}, log(*f*_{H₂O}/*f*_{HCl})^{fluid}, log(*f*_{HF}/*f*_{HCl})^{fluid}值分别为4.22~4.39, 2.78~3.24, -1.82~-1.73,而与黑云母花岗岩共存的热液流体log(*f*_{H₂O}/*f*_{HF})^{fluid}, log(*f*_{H₂O}/*f*_{HCl})^{fluid}, log(*f*_{HF}/*f*_{HCl})^{fluid}值分别为3.27~3.53, 2.85~3.22, -0.75~-0.22,可见与两种岩石类型共存热液流体的性质存在明显差

* 中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:KZCX3-SW-125);国家自然科学基金项目(编号:40373020)国家973项目(2007CB411404);中国科学院“西部之光”人才计划项目;中国科学院“百人计划”项目

第一作者简介:李鸿莉,女,1978年生,在读博士研究生,矿床地球化学专业, E-mail: lihongli@mails.gucas.ac.cn

异,且热液中 Cl、Sn 含量变化与岩浆结晶分异指数呈正相关关系。骑田岭岩体从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩,随着岩浆的演化,岩浆结晶期后分异出的热液流体向富 Cl 和 Sn 方向演化。芙蓉锡矿田的成矿流体应主要来源于黑云母花岗岩岩浆结晶期后分异出的岩浆热液。

关键词 骑田岭花岗岩;芙蓉锡矿田;黑云母矿物化学;锡成矿

中图法分类号 P588.12

1 引言

温度、压力、氧逸度、组分的变化和挥发分含量制约着元素(Sn、Cu、W、Mo等)在熔体/流体相中的分配、流体体系的地球化学行为及其成矿效应(Keeper, 1991; Pollard, 1987; Khitarov, 1982; Candela, 1984; Manning, 1984; Bai TB, 1999; Stempok, 1990; Linnen, 1995, 1996; Bhalla, 2004; Schmitt, 1989)。因此,开展岩浆演化和结晶过程中热化学参数研究,对认识岩浆演化及其与成矿关系具有重要意义。

芙蓉锡矿田位于著名的南岭 W-Sn 多金属成矿带中部,是近几年来发现的具有巨大找矿潜力的锡矿田(黄革非等, 2003)。目前已探明的锡矿储量超过 60 万吨(魏绍六等, 2002), Sn 品位一般在 0.3% ~ 1.5% 之间,矿石的伴生组分多样,其中有有益伴生组分有 Cu、Bi、Pb、Zn、W、Ag。近年来许多学者对该矿田进行了同位素年代学、岩石地球化学、成矿流体地球化学等方面的研究工作。研究表明,芙蓉锡矿田骑田岭复式岩体属于壳幔混合物(刘明, 1991; 朱金初等, 2003; 蔡锦辉等, 2004),具多期次多阶段侵入特征,为同一岩浆房演化产物(罗耶和蔡锦辉, 2004; Zhaoli Li, 2007),其主体成岩时代应为燕山早期。芙蓉矿田成矿时代为 151 ~ 160Ma(毛景文等, 2004)与骑田岭岩体成岩时代 150 ~ 160Ma(刘义茂, 2002; 朱金初等, 2003; 付建明等, 2004; 柏道远等, 2005; 毕献武等, 2007)相当,成矿流体来源于岩浆结晶期后分异出的岩浆热液(双燕等, 2006; 李桃叶和刘家齐, 2005; 汪雄武等, 2004)。

尽管取得上述重要的认识,但以往主要是以热液活动产物(蚀变岩石和矿石)为研究对象,探讨成矿流体与岩浆演化分异出的流体(原始流体)之间的关系,缺乏对原始流体的性质和组成的研究。本文通过骑田岭岩体奇古岭斑状角闪石黑云母花岗岩和五里桥斑状角闪石黑云母花岗岩、狗头岭粗中粒斑状黑云母花岗岩和麻子坪中细粒黑云母花岗岩中黑云母矿物化学研究,结合前人研究成果,探讨花岗岩岩浆演化过程分异出的原始流体的组成特征及其与锡成矿的关系。

2 地质概况

芙蓉锡多金属矿田是华南地区锡多金属矿产资源丰富的矿区之一,它位于南岭中段炎陵—郴州—蓝山北东向基底构造岩浆岩带和郴州—邵阳北西向构造岩浆岩带的交汇部位。大地构造位置属扬子和华夏两板块的海西-印支期的拼

接带与罗霄-武夷隆起和粤北-东江凹陷带的过渡带的复合部位(史明魁等, 1993)。区域褶皱、断裂构造发育,以 NE 向为主导,次为 NW 向和 SN 向,其中区域性 NE 向断裂控制了锡矿带的分布,次级断裂控制了矿体的形态、产状和矿脉的分布。芙蓉锡多金属矿田出露的地层简单,主要为石炭纪的碳酸盐岩夹粉砂岩、砂岩和二叠纪的碳酸盐岩及砂泥质、硅质岩石,其中石炭纪的石碇子组(C1s)、二叠纪的栖霞组(P1q)是主要赋矿层位。

骑田岭花岗岩是一个多阶段多期次侵入的复式岩体,平面上呈近等轴状,裸露面积大于 500km²(图 1)。在 20 世纪 80 年代以前,骑田岭岩体被普遍认为是印支期产物,在 20 世纪 80 年代后期至 90 年代初,随着地矿系统区域地质调查工作的展开,将骑田岭岩体划分为菜岭超单元和芙蓉超单元两个单元,从印支期到燕山期都有活动,其中菜岭超单元被认为形成于印支期,芙蓉超单元形成于燕山期。近年来随着分析手段的提高,不同学者利用单颗粒锆石 U-Pb 法、离子探针法、长石⁴⁰Ar-³⁹Ar 法等同位素定年方法对菜岭超单元的成岩时代进行了厘定,获得了 144.91 ± 2.90Ma ~ 161.0 ± 11.0Ma 的年龄数据,表明原划为印支期的菜岭超单元实为燕山早期(朱金初等, 2003; 付建明等, 2004; 李金东等, 2005),与芙蓉

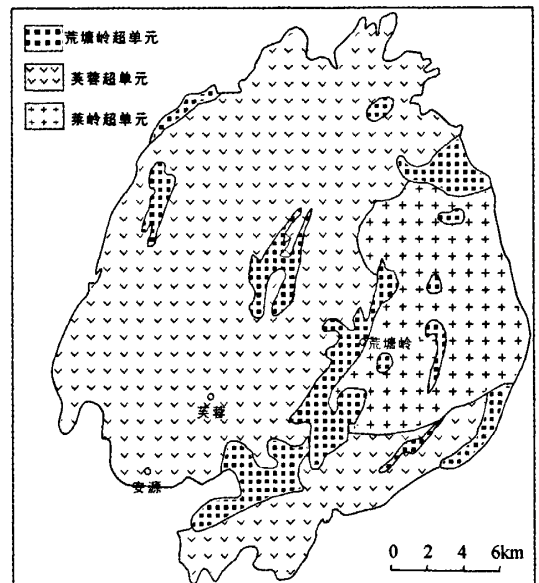


图 1 骑田岭花岗岩地质简图(据蒋少涌等, 2006)

Fig. 1 Sketch geological map of the Qitianling granite (after Jiang *et al.*, 2006)

超单元侵入的时间相当,骑田岭岩体为燕山期多阶段侵入的复式岩体。

骑田岭花岗岩体主要由中粒斑状角闪石黑云母花岗岩和中细粒黑云母花岗岩两种岩性组成。中粒斑状角闪石黑云母花岗岩,斑状结构,斑晶有石英、钾长石、斜长石(更/中长石)、黑云母、角闪石,副矿物主要有磷灰石、榍石、锆石、磁铁矿、稀土矿物。岩体 SiO_2 含量为 68.59% ~ 69.96%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 值为 7.45 ~ 7.97, $A/\text{CNK} (\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}))$ 为 1.27 ~ 1.37, $\text{FeO}_{\text{total}}$ 为 4.04% ~ 4.12%, TiO_2 为 0.49% ~ 0.59%, 分异指数 DI 为 82.10 ~ 84.71(表 1)。岩体年龄为 $158.6 \sim 162.9 \pm 0.4\text{Ma}$ (Bi *et al.*, 2007)。中细粒黑云母花岗岩,斑状结构,斑晶和基质成分相同,斑晶为石英、钾长石、斜长石、黑云母,副矿物主要有磁铁矿、钛铁矿、稀土矿物。岩体 SiO_2 含量为 75.07% ~ 76.49%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 为 7.95% ~ 8.59%, $A/\text{CNK} (\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}))$ 为 1.34 ~ 1.41, $\text{FeO}_{\text{total}}$ 为 1.64% ~ 1.87%, TiO_2 为 0.09% ~ 0.12%, 分异指数 DI 为 92.80 ~ 93.93(表 1)。岩体年龄为 $156.7 \sim 153.5 \pm 0.4\text{Ma}$ (Bi *et al.*, 2007)。角闪石黑云母花岗岩成岩早于黑云母花岗岩,为同一岩浆房演化产物(罗郎和蔡锦辉,2004; Zhaoli Li,2007)。角闪石黑云母花

岗岩是锡成矿母岩(毛景文,2004),黑云母花岗岩和锡成矿时间接近,与锡成矿关系密切(李华芹,2006)。

近年来在芙蓉矿田已发现不同类型的锡矿体(点)50 多条(个),它们成群成带分布,由 NW 向 SE 依次划分为:白腊水—安源、黑山里—麻子坪、山门口—狗头岭三个 NE 向锡矿带(图 2)。矿体主要产在骑田岭岩体内部以及岩体与石炭系和二叠纪碳酸岩的接触带上。锡矿化类型主要为构造蚀变带型、蚀变岩体型、矽卡岩型和云英岩型(黄革非等,2001),其中奇古岭锡矿化属于蚀变岩体型,狗头岭锡矿化为矽卡岩型,麻子坪锡矿化为蚀变构造型。矿石类型有锡石矿石、磁铁矿—锡石矿石、透辉石—透闪石—锡石矿石、方铅矿—闪锌矿—锡石矿石等。

3 样品采集和分析

样品采自骑田岭花岗岩体南溪单元奇古岭中粒斑状角闪石黑云母花岗岩和五里桥中粒斑状角闪石黑云母花岗岩以及将军寨单元狗头岭中细粒黑云母花岗岩和麻子坪中细粒黑云母花岗岩中。

表 1 骑田岭花岗岩主量及其相关指数数据表(据毕献武,2007)

Table 1 the composition of major element and its index from Qitianling granite(after Bi xianwu, 2007)

样品号	角闪石黑云母花岗岩				黑云母花岗岩			
	奇古岭		五里桥		狗头岭		麻子坪	
	QGL-21	P-12-2	WLQ-2	WLQ-3	GTL-12	GTL-18	MZP-8	MZP-10
SiO_2	69.96	69.36	68.59	68.93	75.70	76.49	75.15	75.07
TiO_2	0.59	0.49	0.49	0.49	0.12	0.10	0.09	0.09
Al_2O_3	13.40	13.37	12.90	14.00	12.41	12.16	12.30	12.59
Fe_2O_3	4.12	4.04	4.12	4.07	1.87	1.84	1.64	1.78
MnO	0.08	0.09	0.09	0.11	0.08	0.07	0.04	0.05
MgO	0.72	0.64	0.77	0.68	0.19	0.21	0.05	0.09
CaO	2.36	1.97	2.24	2.46	0.83	0.70	0.77	0.80
Na_2O	3.13	3.11	2.66	3.01	3.18	3.29	2.87	3.37
K_2O	4.33	4.86	5.25	4.71	4.76	4.71	5.31	5.21
P_2O_5	0.19	0.17	0.16	0.18	0.02	0.02	0.01	0.01
LOI	0.94	1.06	1.42	0.76	0.50	0.26	1.09	0.85
TOTAL	99.80	99.16	98.70	99.39	99.66	99.87	99.32	99.92
	标准矿物							
石英	30.08	28.62	28.81	28.05	37.31	37.74	37.11	34.07
钾长石	25.90	29.30	31.92	28.23	28.39	27.97	31.97	31.11
钠长石	26.75	26.79	23.11	25.82	27.10	27.92	24.69	28.75
DI	82.73	84.71	83.84	82.10	92.80	93.63	93.77	93.93
Sn	30.10	16.40	95.80	14.90	12.80	6.30		5.70

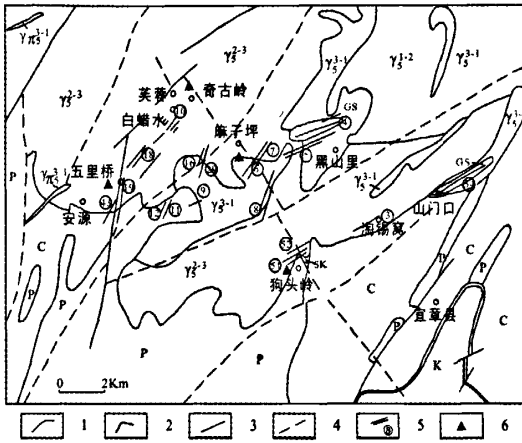


图2 芙蓉矿田地质图(据李华芹,2006 修改)

K-白垩系; P-二叠纪系; C-石炭系; SK-砂卡岩; GS-云英岩;
 γ_{w}^{3-1} -燕山晚期第一阶段花岗岩; γ_3^{3-1} -燕山晚期第一阶段细、中粒少斑黑云母钾长花岗岩; γ_3^{2-3} -燕山早期第三阶段中粒斑状角闪黑云母二(钾)长花岗岩; γ_3^{1-2} -燕山早期中粒斑状角闪黑云母二长花岗岩; 1-地质界限; 2-不整合界限; 3-实测、推测断层; 4-航片解译断层; 5-矿体及编号; 6-采样位置

Fig. 2 The geological map of Furong deposit (modified from Li et al., 2006)

奇古岭花岗岩,斑状结构,斑晶有石英、钾长石、斜长石、黑云母、角闪石,其中黑云母呈片状,含量为3%~5%,大小为 $2.8 \times 4.7 \sim 6.1 \times 6.6 \text{ mm}^2$,呈浅黄绿色-黄褐色,多色性强,解理完全。五里桥岩体,斑状结构,主要矿物为石英、钾长石、斜长石、黑云母、角闪石,其中黑云母呈片状、鳞片状,含量为3%~4%,大小为 $2.4 \times 2.8 \sim 4.7 \times 7.1 \text{ mm}^2$,呈深黄绿色-褐红色,多色性强,解理完全。狗头岭岩体,斑状结构,斑晶和基质成分相同,主要矿物为石英、钾长石、斜长石、黑云母,其中黑云母呈片状,含量为3%~6%,大小为 $1.4 \times 1.7 \sim 3.8 \times 8.5 \text{ mm}^2$,呈黄绿色-深黄褐色,多色性强,解理完全。麻子坪花岗岩,等粒结构,主要矿物为石英、钾长石、斜长石、黑云母,其中黑云母呈片状,含量为3%~5%,大小为 $1.4 \times 1.9 \sim 1.9 \times 3.3 \text{ mm}^2$,呈浅黄绿色-褐色,多色明显,解理完全。

黑云母成分采用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针分析,在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室完成。工作电压 25KV,束流 10.0nA,束斑 $10.0 \mu\text{m}$,检出限 0.002%。由于样品中黑云母的某些元素超出标样测试范围,故这些元素需用其它标样测试。分析测试中所用标样主要有黑云母、角闪石、磷灰石、铍方钠石。用黑云母标样测试样品中的 Si, Al, Mg, K, Ti, Fe 元素含量,用角闪石标样测试样品中 Ca, Mn, Na 元素含量,用磷灰石标样测试样品中的 F 元素含量,用铍方钠石标样测试样品中的 Cl 元素含量。

4 黑云母矿物化学及形成条件

黑云母化学成分分析见表 2,黑云母的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 值采用林文蔚(1994)的计算方法获得,黑云母的结构式以(O, OH, F/2, Cl/2)为 24 计算的阳离子数。

4.1 黑云母矿物化学特征

$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 比值均一是氧化态岩浆的重要标志。黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 比值均一,表明其未遭受后期流体改造(Stone, 2000)。骑田岭花岗岩体角闪石黑云母花岗岩中黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 分别为 0.66~0.72、0.70~0.74,黑云母花岗岩中黑云母的 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 分别为 0.90、0.95~0.96,各岩体 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$ 比值都较均一,表明两种类型的岩石中黑云母未遭受后期流体改造。

由表 2 中数据可以看出,角闪石黑云母花岗岩和黑云母花岗岩中黑云母化学成分具有以下特征:

(1)角闪石黑云母花岗岩和黑云母花岗岩中黑云母都具有富铁特征(图 4-A)。角闪石黑云母花岗岩中黑云母 $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ 变化范围为 0.66~0.74,黑云母花岗岩中黑云母 $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ 变化范围为 0.90~0.96。可见角闪石黑云母花岗岩中的 $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ 明显低于黑云母花岗岩中的比值。据 Rieder (1998)提出的黑云母命名方法结合 $\sum \text{Al}-\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 图解对黑云母进行分类,芙蓉矿田花岗岩中的黑云母属于富铁的黑云母(图 3),可进一步分为两种类型铁黑云母和铁叶云母,其中角闪石黑云母花岗岩的黑云母属于铁黑云母,黑云母花岗岩的黑云母属于铁叶云母。

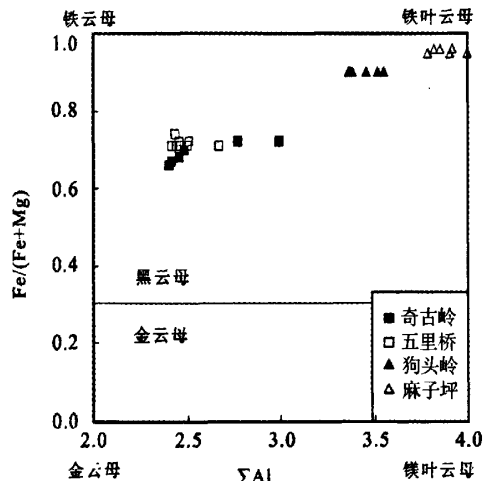


图3 骑田岭花岗岩黑云母 $\sum \text{Al}-\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 图解(据 Rieder, 1998 年)

Fig. 3 $\sum \text{Al}-\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ diagram of biotite in Furong granite (after Rieder, 1998)

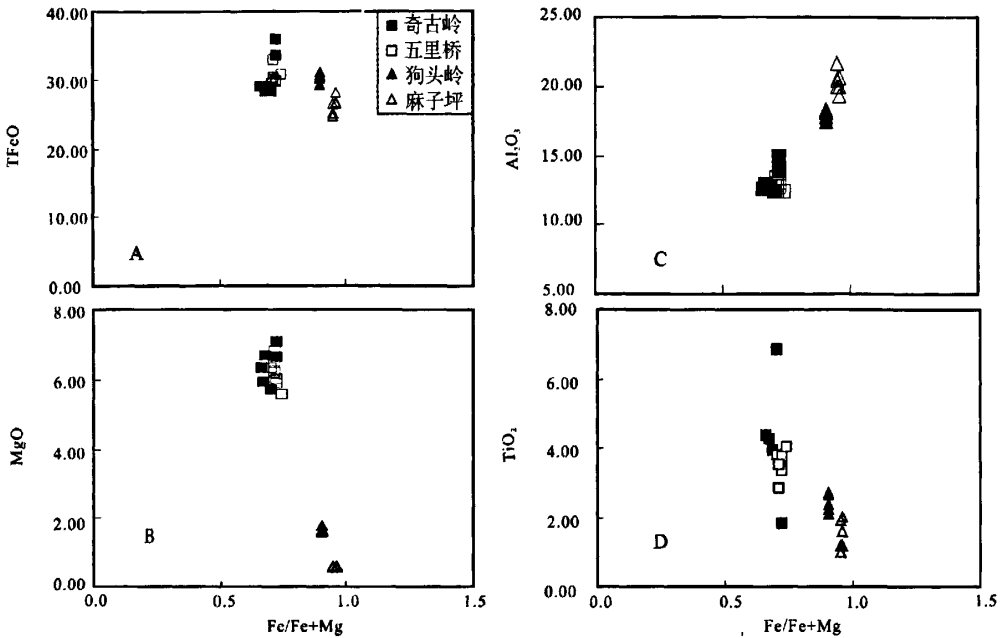


图4 黑云母矿物化学成分图解
Fig.4 The diagram of Mineral chemistry composition of biotite

(2) 相对于黑云母花岗岩,角闪石黑云母花岗岩中黑云母 MgO 含量较高(图 4-B),变化范围为 5.70 ~ 7.13, Mg/Mg + Fe 分别为 0.26 ~ 0.34; 黑云母花岗岩黑云母 MgO 含量为 0.56 ~ 1.78, Mg/Mg + Fe 分别为 0.04 ~ 0.10。可见角闪石黑云母花岗岩中黑云母的 MgO 和 Mg/Mg + Fe 值明显高于黑云母花岗岩的值。

(3) 相对于角闪石黑云母花岗岩,黑云母花岗岩的黑云母具有富铝(图 4-C)、贫钛(图 4-D)的特征。角闪石黑云母花岗岩中黑云母 Al₂O₃ 含量为 12.35 ~ 14.84%, 黑云母花岗岩中黑云母 Al₂O₃ 含量为 17.41 ~ 20.59%。以 24 个氧原子为单位计算的阳离子数中六次配位铝(Al^{VI})的含量,角闪石黑云母花岗岩中黑云母 Al^{VI}(六次配位铝)的含量为 0 ~ 0.38, 黑云母花岗岩中黑云母 Al^{VI}含量为 1.04 ~ 1.98。角闪石黑云母花岗岩 TiO₂ 的含量为 2.86% ~ 6.86%, 黑云母花岗岩 TiO₂ 的含量为 1.01% ~ 2.71%。据 Buddington 和 Lindsley(1964)和 Albuquerque(1973) 研究表明,黑云母的高钛和结构式中低 Al^{VI}指示其形成于相对高温和高 f_{O₂} 的介质环境。由此可见,角闪石黑云母花岗岩的成岩温度和 f_{O₂} 的介质环境明显高于黑云母花岗岩的成岩温度和 f_{O₂} 的介质环境。

(4) 黑云母挥发分(F、Cl)含量较高。从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩,岩体中黑云母的 Cl 含量减少,但 Cl 含量均 > 0.1%, 而岩体中的 F 含量变化明显,角闪石黑云母花岗岩体中黑云母的 F 含量几乎接近 0, 而黑云母花岗岩中黑云母的 F 的含量变化范围为 0.39% ~ 1.61%。

4.2 成岩物理化学条件

根据 Wones 和 Eugster(1965) P_{H₂O} = 207.0MPa 条件下黑云母的 log f_{O₂} - T 图解,并结合 Fe/Fe + Mg - T 图解研究骑田岭花岗岩体的结晶温度和氧逸度,结果列入表 3。由表 3 可见角闪石黑云母花岗岩的结晶温度为 680°C ~ 740°C, 氧逸度(log f_{O₂})为 -16.00 ~ -15.31。黑云母花岗岩的结晶温度为 530°C ~ 650°C, 氧逸度(log f_{O₂})为 -19.20 ~ -17.50。从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩随着结晶温度的降低,氧逸度也随之减小,成岩条件由相对氧化向相对还原的方向变化。

4.3 与花岗岩有关的共存流体性质

黑云母中的 F、Cl 不仅可以用来判定岩体的矿化和非矿化程度(Stollery, 1971; Kesler, 1975), 而且可以用来确定与花岗岩共存流体的 HF, HCl, H₂O 逸度(Munoz, 1992; Zhu C, 1991, 1992; 蒋国豪等, 2005)。热流体的 log(f_{HF}/f_{HCl}), log(f_{H₂O}/f_{HCl}), log(f_{H₂O}/f_{HF}) 的计算公式如下(Munoz, 1992):

$$\log(f_{H_2O})/(f_{HF})^{fluid} = 1000/T(2.37 + 1.1(X_{Mg})^{bio} + 0.43 - \log(X_F/X_{OH})^{bio}) \quad (1)$$

$$\log(f_{H_2O})/(f_{HCl})^{fluid} = 1000/T(1.15 + 0.55(X_{Mg})^{bio} + 0.68 - \log(X_{Cl}/X_{OH})^{bio}) \quad (2)$$

$$\log(f_{HF})/(f_{HCl})^{fluid} = -1000/T(1.22 + 1.65(X_{Mg})^{bio} + 0.25 + \log(X_F/X_{Cl})^{bio}) \quad (3)$$

表3 和芙蓉锡矿有关的花岗岩体共存流体的 HF, HCl, H₂O 逸度Table 3 The HF, HCl, H₂O fugacity ratios of fluids coexist with the granite associated with Furong tin deposit

样品	角闪石黑云母花岗岩				黑云母花岗岩			
	奇古岭		五里桥		狗头岭		麻子坪	
	p-12-2-2	WLQ-3-8	WLQ-2-a	WLQ-2-c	GTL-18-a	GTL-18-b	MZP-9-C	MZP-9-D
温度(°C)	680	735	740	735	650	650	530	530
$\log f_{O_2}$	-16.00	-15.50	-15.4	-15.31	-17.5	-17.5	-19.2	-19.2
X_{Mg}	0.26	0.27	0.26	0.27	0.09	0.09	0.04	0.04
$\log(f_{H_2O}/f_{HF})^{fluid}$	—	4.39	—	4.22	3.53	3.27	3.40	3.38
$\log(f_{H_2O}/f_{HCl})^{fluid}$	3.24	2.86	2.78	2.84	2.88	2.85	3.00	3.22
$\log(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid}$	—	-1.82	—	-1.73	-0.75	-0.52	-0.45	-0.22

其中 X_F , X_{Cl} , X_{OH} 是黑云母分子中 OH 位置的 F, Cl, OH 的摩尔分数, $(X_{Mg})_{Bio}$ 为 $Mg/(Mg + Fe)$, T 为卤素交换温度。

由表 3 可见,与角闪石黑云母花岗岩共存的热液流体 $\log(f_{H_2O}/f_{HF})^{fluid}$, $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})^{fluid}$, $\log(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid}$ 值分别为 4.22 ~ 4.39, 2.78 ~ 3.24, -1.82 ~ -1.73, 而与黑云母花岗岩共存的热液流体 $\log(f_{H_2O}/f_{HF})^{fluid}$, $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})^{fluid}$, $\log(f_{HF}/f_{HCl})^{fluid}$ 值分别为 3.27 ~ 3.53, 2.85 ~ 3.22, -0.75 ~ -0.22, 这些值之间存在明显差别, 因此, 与两种岩性共存的热液流体存在明显差异。

5 讨论

温度、氧逸度是制约 Sn 在流体/熔体间分配以及锡成矿的主要因素 (Stemprok, 1990; Linnen, 1995, 1996)。Linnen 等(1995, 1996)通过对人造花岗岩中氧逸度与 Sn 的关系研究发现,在较高氧逸度条件下, Sn 以 Sn^{4+} 形式存在。在岩浆结晶过程中, Sn^{4+} 常置换 Ti^{4+} 进入早期结晶的铁镁质矿物(如磁铁矿、角闪石、黑云母等)中; 而在低氧逸度条件下, Sn 以 Sn^{2+} 形式存在, 由于其离子半径较大, 倾向于在岩浆结晶分异晚期的熔体和流体中富集。陈骏(2000)在 Wones (1989)基础上提出, 低氧逸度花岗岩有利于锡的成矿作用。对骑田岭花岗岩体而言, 前述研究结果表明, 相对于黑云母花岗岩, 角闪石黑云母花岗岩形成于高的 f_{O_2} 条件。Sn 含量分析结果表明, 角闪石黑云母花岗岩的 Sn 含量变化范围为 14.90 ~ 95.80 ppm, 黑云母花岗岩的 Sn 含量为 5.7 ~ 12.8 ppm, 且花岗岩体中的 Sn 含量随着分异指数的增加而减少(图 5)。因此随着岩浆分异程度的增加, Sn 趋向分配进入流体相, 有利于形成锡矿床。

Keppeler 和 Wyllie(1991)在 750°C, 200Mpa, NNO 缓冲时氧化还原条件下对合成花岗岩-H₂O-HCl 体系中锡在熔体流体分配行为研究发现, Sn 可以强烈地从岩浆进入富 Cl 流体。从角闪石黑云母花岗岩到黑云母花岗岩, 黑云母 Cl 含量随

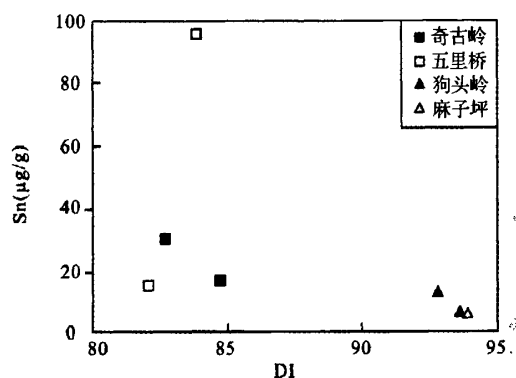


图5 骑田岭花岗岩 DI-Sn 图解

Fig. 5 The DI-Sn diagram of the Qitianling granite

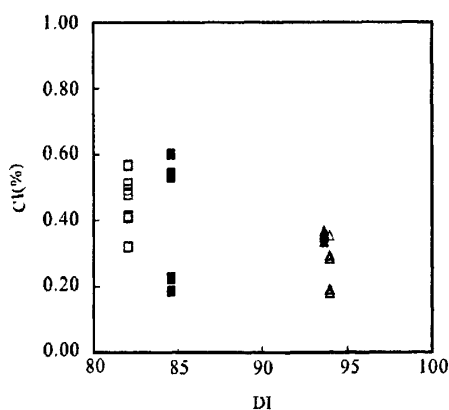


图6 骑田岭花岗岩 DI-Cl 图解(图例同图4)

Fig. 6 The DI-Cl diagram of the Qitianling granite

着岩浆分异程度的增加而减小(图 6), 这与岩体中 Sn 含量的变化趋势相吻合(图 5)。因此, 骑田岭花岗岩岩浆结晶分异出的热液是富 Cl 和 Sn 的。

- abstract)
- Jiang ZH, Hu RZ, XIE GQ and Zhao JH. 2005. Compositional characteristics and petrological significance of the biotite in the dajishan granite, Jiangxi province. *Mineral. Petrol.*, 25(5): 58 - 61 (in Chinese with English abstract)
- Kepper H and Wyllie PJ. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the system haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HCl. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109: 139 - 150
- Kealer SE, Isigonis MJ, Brownlow AH, Damon PE, Moore WJ, Northcote KE and Preto VA. 1975. Geochemistry of biotites from mineralized and barren intrusive systems. *Econ. Geol.*, 70: 559 - 567
- Khitrov NI, Malinin SP, Lebedev YB *et al.* 1982. The distribution of Zn, Cu, Pb, and Mo between a fluid phase and a silicate melt of granitic composition at high temperatures and pressure. *Geochem. International*, 19: 123 - 136
- Li HQ, Lu YF, Wang CH, Chen MC, Yang HM, Guo J, Xie CF, Mei YP and Ma LY. 2006. Dating of the Rock-forming and Ore-forming Ages and Their Geological Significances in the Furong Ore-field, Qitian Mountain, Hunan. *geological review*, 52(1): 113 - 121 (in Chinese with English abstract)
- Li TY and Liu JQ. 2005. Characteristics and composition of fluid inclusions in Furong tin orefield, Qitianling area, South Hunan Province. *Geology and Mineral Resources of South China*, (3): 44 - 49 (in Chinese with English abstract)
- Li JD, Bai DY, Wu GY, Che QJ, Liu YR and Ma TQ. 2005. Zircon SHRIMP dating of the Qitianling granite, Chenzhou, Southern Hunan, and its geological significance. *Geological Bulletin of China*, 24(5): 411 - 414 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL, Hu RZ, Yang JS, Peng JT, Li XM, Bi XW. 2007. He, Pb and S isotopic constraints on the relationship between the A-type Qitianling granite and the Furong tin deposit, Hunan Province, China. *Lithos*, 97: 161 - 173
- Lin WW and Peng LJ. 1994. The estimation of Fe³⁺ and Fe²⁺ contents in amphibole and biotite from EMPA data. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 24(2): 155 - 162 (in Chinese with English abstract)
- Linnen RL, Pichavant M, Holtz F *et al.* 1995. The effect of f_{O_2} on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 °C and 2 Kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1579 - 1588
- Linnen RL, Pichavant M, Holtz F *et al.* 1996. The combined effect of f_{O_2} and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusivity in haplogranitic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 4965 - 4976
- Liu M. 1991. Characteristics of Qitianling granite and preliminary discussion on its origin and diagenesis. *Hunan geology*, 10(4): 295 - 299 (in Chinese with English abstract)
- Liu YM, Xu JF, Dai TM, Li XH, Deng XG and Wang Q. 2002. ⁴⁰Ar/³⁹Ar isotopic ages of the Qitianling granite and its geological significance. *Science in China (Series D)* 32(Suppl.): 41 - 48 (in Chinese with English abstract)
- Luo Y and Cai JH. 2004. A rock forming and ore-forming age of the Furong ore field, Hunan province. *Acta Geoscientica Sinica*, 25(2): 239 - 242 (in Chinese with English abstract)
- Manning DAC and Henderson P. 1984. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contrib Mineral Petrol*, 86: 286 - 293
- Mao JW, Li XF, Lehmann, Chen W, Lan XM and Wei SL. 2004. ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of tin ores and related granite in Furong tin orefield, Hunan Province, and its geodynamic significance. *Mineral Deposits* 23, 164 175 (in Chinese with English abstract)
- Munoz JL. 1992. Calculation of HF and HCl fugacities from biotite compositions: revised equations. *Geol. Soc. Am., Abstr. Programs* 24, A221
- Pollard PJ and Pichavant MB. 1987. Charoy. Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems. *Mineral. Deposita*, 22: 315 - 321
- Rieder M, Cavazzini G, D'yakonov YS *et al.* 1998. Nomenclature of micas. *Can. Mineral.*, 36: 905 - 912
- Schmitt W, Palme H and Wänke H. 1989. Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 173 - 185
- Shi MK, Xong CY and Jia DY. 1993. The nonferrous metal to lie low the deposits to synthesize the estimate in the region of Hunan. Guangxi, Guangdong and Jiangxi Beijing: Geological Publishing House, 3 - 18 (in Chinese)
- Shuang Y, Bi XW, Hu RZ, Peng JT, Li ZL, Li XM, Yuan SD and Qi YQ. 2006. Tin-polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid. *mineral petrol*, 26(2): 57 - 65 (in Chinese with English abstract)
- Stemprok M. 1990. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Mineral. Deposita*, 25: 250 - 212
- Stollery G, Borsik M and Holland HD. 1971. Chlorine in intrusives: a possible prospecting tool. *Econ. Geol.* 66, 361 - 367
- Stone D. 2000. Temperature and pressure variations in suites of archaic felsic plutonic rocks, Berens river area, northwest superior province, Ontario, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 38: 455 - 470
- Taylor JR and Wall VJ. 1992. The behavior of tin granitoid magmas. *Econ. Geol.* 87: 403 - 420
- Wang XW, Wang XD, Liu JQ and Chang HL. 2004. Relationship of Qitianling granite to Sn mineralization in Hunan Province. *Geological Science and Technology Information*, 23(2): 1 - 12 in Chinese with English abstract)
- Webster JD and Holloway JR. 1990. Partitioning of F and Cl between magmatic hydrothermal fluids and highly evolved granitic magmas. Stein H J, Hannah J L. *Ore-bearing Granite Systems; Petrogenesis and Mineralizing processes*. Geological Society of America Special Paper 246, 21 - 34
- Wei SL, Zeng QW, Xu YM, Lan XM, Kang WQ and Liao XY. 2002. Characteristics and ore prospects of tin deposits in the Qitianling area, Hunan. *Chinese Geology*, 29, 67 - 75 (in Chinese with English abstract)
- Wones DR and Eugster HP. 1965. Stability of biotite: experiment, theory, and application. *Am Mineral*, 50: 1228 - 1272
- Wones DR. 1989. Significance of the assemblage titanite + magnetite + quartz in granitic rocks. *Am. Mineral*, 74: 744 - 749
- Zhang DH, Zhang WH and XU GJ. 2004. The ore fluid geochemistry of F-rich silicate melt-hydrous fluid system and its metallogeny the current status and problems. *Earth Science Frontiers*, 11(2): 479 - 490 (in Chinese with English abstract)
- Zhao DK, Jiang SY, Jiang YH and Liu DY. 2006. SHRIMP U-Pb dating of the Furong unit of Qitianling granite from southeast Hunan province and their geological implications. *Acta petrologica Sinica*, 22(10): 2611 - 2616 (in Chinese with English abstract)
- Zheng JJ and Jia BH. 2001. Major characteristics of Qitianling granite body and its relation to tin-polymetallic mineralization. *South China Geology and Mineral Resource*, 4: 50 - 57 (in Chinese with English abstract)
- Zhu C and Sverjensky DA. 1992. F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 3435 - 3467
- Zhu C and Sverjensky DA. 1991. Partitioning of F Cl OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1837 1858
- Zhu JC, Huang GF, Zhang PH, Li FC and Rao B. 2003. On the emplacement age and material sources for the granites of Cailing superunit, Qitianling pluton, South Hunan Province. *Geological Review* 49, 245 252 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 柏道远, 陈建超, 马铁球, 王先辉. 2005. 湘东南岭骑田岭岩体 A 型花岗岩的地球化学特性及其构造环境. *岩石矿物学杂志*, 24(4): 255 - 272
- 蔡锦辉, 韦昌山, 孙明慧. 2004. 湖南骑田岭白蜡水锡矿床成矿年龄

- 讨论. 地球学报, 25(2): 235-238
- 陈骏, 王汝城, 周建平, 季峻峰. 2000. 锡的地球化学. 南京大学出版社
- 付建明, 马昌前, 谢才富, 张业明, 彭松柏. 2004. 湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的锆石 SHRIMP 定年及其意义. 中国地质, 31(1): 96-100
- 黄革非, 龚述清, 蒋希伟, 谭双喜, 黎传标, 刘东红. 2003. 湘南骑田岭锡矿成矿规律探讨. 地质通报, 22(6): 445-451
- 黄革非, 曾钦旺, 魏绍六, 许以明, 侯茂松, 康卫青. 2001. 湖南骑田岭芙蓉矿田锡矿地质特征及控矿因素初步分析. 中国地质, 28(10): 30-34
- 蒋国豪, 胡瑞忠, 谢桂青, 赵军红. 2005. 大吉林花岗岩体黑云母地球化学特征及其成岩成矿意义. 矿物岩石, 25(5): 58-61
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用矿物化学、元素和同位素地球化学证据. 岩石学报, 22(10): 2509-2516
- 蒋中和, 魏绍六, 黄革非, 许以明. 2005. 骑田岭芙蓉锡矿田地质特征及矿床成因. 华南地质与矿产, (2): 30-38
- 李华芹, 路远发, 王登红, 陈毓川, 杨红梅, 郭敬, 谢才富, 梅玉萍, 马丽艳. 2006. 湖南骑田岭芙蓉矿田成岩成矿时代的厘定及其地质意义. 地质论评, 52(1): 113-121
- 李桃叶, 刘家齐. 2005. 湘南骑田岭芙蓉锡矿田流体包裹体特征和成分. 华南地质与矿产, (3): 44-49
- 李金冬, 柏道远, 伍光英, 车勤建, 刘耀荣, 马铁球. 2005. 湘南郴州地区骑田岭花岗岩锆石 SHRIMP 定年及其地质意义. 地质通报, 25(5): 411-414
- 林文蔚, 彭丽君. 1994. 电子探针分析数据计算角闪石、黑云母中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} . 长春地质学院学报, 24(2): 155-162
- 刘明. 1991. 骑田岭花岗岩各单元特征及物质来源与成岩方式初步探讨. 湖南地质, 10(4): 295-299
- 刘义茂, 许继峰, 戴植模, 李献华, 邓希光, 王强. 2002. 骑田岭花岗岩 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 同位素年龄及其地质意义. 中国科学(D辑), 32(增刊): 41-48
- 罗郢, 蔡锦辉. 2004. 湖南芙蓉矿田成岩成矿时代. 地球学报, 25(2): 239-242
- 毛景文, 李晓峰, Bernd lehmann, 陈文, 蓝晓明, 魏绍六. 2004. 湖南芙蓉锡矿石和有关花岗岩的 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 年龄及其地球化学动力学意义. 矿床地质, 23(2): 164-175
- 史明魁, 熊成云, 贾德裕. 1993. 湘桂粤赣地区有色金属隐伏矿床综合预测. 地质出版社, 3-18
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 李兆丽, 李晓敏, 袁顺达, 齐有强. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示. 矿物岩石, 26(2): 57-65
- 汪雄武, 王晓地, 刘家齐, 常海亮. 2004. 湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系. 地质科技情报, 23(2): 1-12
- 魏绍六, 曾钦旺, 许以明, 蓝晓明, 康卫青, 廖兴钰. 2002. 湖南骑田岭地区锡矿床特征及找矿前景. 中国地质, 9(1): 67-75
- 张德会, 张文准, 许国建. 2004. 富 F 熔体-流体体系地球化学及其成矿效应-研究现状及其存在问题. 地学前缘, 11(2): 479-490
- 赵葵东, 蒋少涌, 姜耀辉, 刘敦一. 2006. 湘南骑田岭岩体芙蓉超单元的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义. 岩石学报, 22(10): 2611-2616
- 郑基俭, 贾宝华. 2001. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系. 华南地质与矿产, (4): 50-57
- 朱金初, 黄革非, 张佩华, 李福春, 饶冰. 2003. 湘南骑田岭岩体菜岭超单元侵位年龄和物质来源研究. 地质论评, 49(3): 245-252