

文章编号:1000-4734(2010)03-0331-07

# 德兴铜矿花岗闪长斑岩成岩过程分异的 初始岩浆流体 HF、HCl 浓度特征

王蝶<sup>1,2</sup>, 毕献武<sup>1</sup>, 尚林波<sup>1</sup>

(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 550002;  
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:**用全岩锆饱和温度计和角闪石 Al 压力计计算得到德兴花岗闪长斑岩体的平均结晶温度为 $(790 \pm 50)^\circ\text{C}$ , 压力为 $(198 \pm 60)\text{MPa}$ 。以此温压条件为前提, 根据化学反应平衡时各组分浓度与反应吉布斯自由能的关系, 在假设磷灰石中  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  与  $\text{OH}^-$  理想替位的前提下, 运用电子探针测试及计算得到的花岗闪长斑岩中斑晶矿物磷灰石  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$  浓度, 计算得到磷灰石结晶时流体中 HF、HCl 的活度分别为 0.00079 和 0.196 mol/L。这个浓度代表了岩浆结晶早期分异的初始岩浆流体中 HF 和 HCl 的含量特征, 且 HCl 的有效浓度远远大于 HF, 暗示德兴花岗质岩浆分异的初始岩浆流体富含能与成矿元素 Cu 形成稳定络合物的挥发性组分 Cl, 有利于形成花岗质岩浆热液铜矿床。

**关键词:**花岗闪长斑岩; 岩浆流体; 氟化氢; 氯化氢; 磷灰石

**中图分类号:** P588.13; P599; P618.4101 **文献标识码:** A

**作者简介:**王蝶, 女, 1984 年生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业. E-mail: wangdie0612@yahoo.cn

与花岗岩有关的 Cu 矿床主要为斑岩型铜矿。研究表明, 在斑岩铜矿成矿系统中铜主要以 Cl 的络合物形式迁移, 在实验条件下, Cl 和 Cu 的流体/熔体分配系数均大于 1, 使得 Cl、Cu 强烈倾向于在流体相中富集<sup>[1-3, 6-7]</sup>, 说明富 Cl 的热液能够从共存的熔体中活化迁移出大量的 Cu, 进而形成岩浆热液成因的斑岩型铜矿床。然而, 这一认识主要是基于实验地球化学的推测, 还缺少系统的流体地球化学的支持。因此, 开展与斑岩型铜矿有关的花岗岩成岩过程中挥发性组分含量特征研究, 对深入认识相关岩浆热液矿床形成机制具有重要的意义。但是, 由于岩浆结晶过程中存在的去气作用以及 F、Cl 在流体-熔体-矿物中的不均匀分配, 简单测定全岩或单矿物中的 F、Cl 含量并不能完全代表原始岩浆 F、Cl 的含量特征<sup>[8]</sup>。但矿物结晶学和热力学计算研究显示,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  常替代  $\text{OH}^-$  位置而进入含水矿物富集, 因此, 可通过热力学计算, 获得含水矿物结晶时与之平衡的流体中的 HF、HCl 含量特征<sup>[8, 9]</sup>。

德兴斑岩型铜矿作为中国最大的露天开采矿

床, 具有悠久的开采和研究历史。已有研究表明, 与德兴斑岩型铜矿具有密切成因联系的花岗闪长斑岩为 I 型花岗岩, 铜矿的成矿流体主要为岩浆分异流体<sup>[10, 11]</sup>, 然而对于花岗闪长斑岩分异出的原始流体的 F、Cl 的含量特征及其对成矿的制约研究十分薄弱。本次研究运用电子探针测定了德兴铜厂与成矿有关的花岗闪长斑岩中斑晶磷灰石的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$  浓度, 用角闪石 Al 压力计和 Zr 饱和温度计计算得到确定的矿物结晶温压值, 进而运用热力学方法计算获得磷灰石结晶时与之平衡的原始岩浆分异的初始流体中的 HF、HCl 含量。在此基础上, 探讨花岗闪长斑岩成岩过程中分异出的流体的挥发性组分特征及其对斑岩型铜矿形成的重要作用。

## 1 地质背景

江西德兴斑岩铜矿由铜厂、富家坞和朱砂红 3 个矿床组成, 共生的侵入体分别为铜厂、富家坞和朱砂红斑岩体。主要岩石类型为花岗闪长斑岩。岩石具斑状结构, 斑晶主要为斜长石、角闪石、黑云母, 钾长石和石英, 基质具微粒-细粒结构, 成分跟斑晶接近。副矿物为磁铁矿、磷灰石、榍石、钛铁矿和锆石等。经前人和作者的野外观察及室内薄片鉴定, 花岗闪长斑岩体发生了明显

收稿日期: 2009-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673042); 国家重点基础研究发展计划“973”项目(2007CB411404)

的热液蚀变,钾化、硅化、绿泥石化、绢云母化、绿帘石化等均有发育且互相叠加。前人研究表明,花岗闪长斑岩相当于I型花岗岩,锆石的SHRIMP年龄为 $(171 \pm 3) \text{ Ma}^{[15]}$ 。铜矿体主要产在斑岩体内及其与围岩的接触带附近,成矿流体主要为岩浆分异流体 $^{[10,11]}$ ,矿石中辉钼矿的Re-Os年龄为 $173 \text{ Ma}^{[16]}$ ,与花岗闪长斑岩形成时代在误差范围内一致,说明花岗闪长斑岩的成岩和铜成矿是一连续的过程。

## 2 样品采集和分析测试

实验样品采自于铜厂矿区SC519钻井,为弱

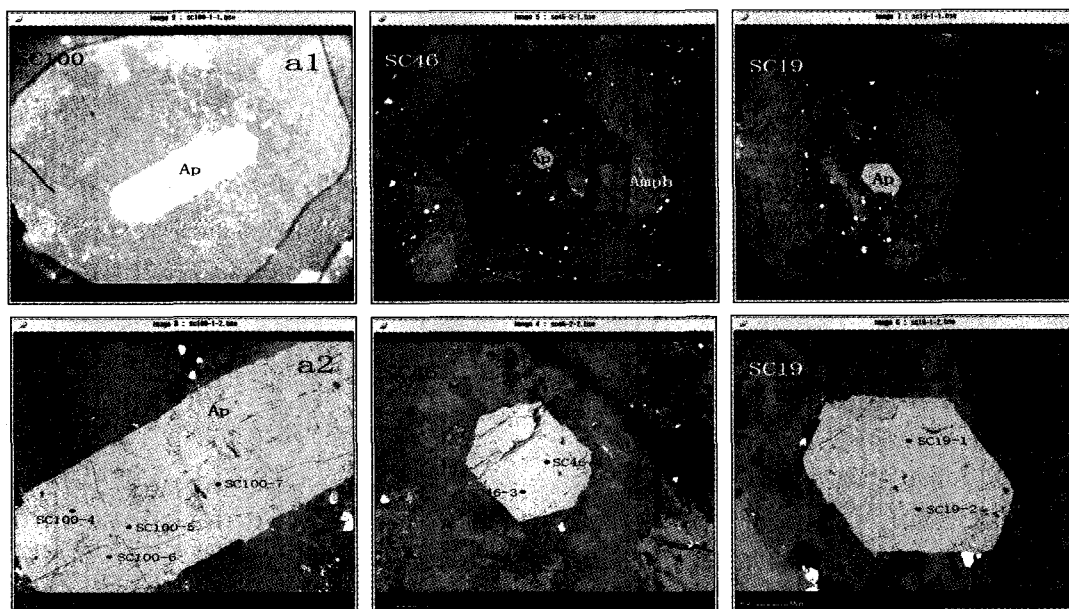
钾化和硅化的花岗闪长斑岩。样品呈现斑状结构,主要矿物为角闪石、黑云母、斜长石、钾长石、石英,副矿物有磁铁矿、磷灰石、锆石和榍石。样品中有较新鲜的角闪石;斜长石和钾长石有较弱的绢云母化;磷灰石较为自形,颗粒粗大,仅有少数颗粒发生溶蚀现象。

样品分析方法有全岩主量元素分析、全岩微量元素分析、单矿物(角闪石、磷灰石)微区主量元素分析。分析测试分别在中国科学院地球化学研究所XRF实验室、ICP-MS、电子探针实验室进行。测试结果见表1、2、3,测点位置见图1。

表1 花岗闪长斑岩主量元素XRF和Zr的ICP-MS分析结果

Table 1. Concentration of of major elements and Zr of Granodiorite Porphyry analyzed by XRF and ICP-MS, respectively

| 样品        | $w_B/\%$         |                                |      |      |      |                   |                  |                               | $w(\text{Zr})/10^{-6}$ |
|-----------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|
|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                        |
| SC519-2   | 64.26            | 15.38                          | 5.16 | 2.15 | 3.29 | 3.59              | 3.02             | 0.24                          | 236.25                 |
| SC519-27  | 64.56            | 15.19                          | 5.29 | 1.89 | 3.20 | 3.05              | 3.25             | 0.21                          | 212                    |
| SC519-38  | 64.59            | 15.76                          | 4.26 | 2.08 | 3.03 | 3.48              | 3.06             | 0.23                          | 334.60                 |
| SC519-46  | 65.39            | 15.94                          | 4.47 | 2.23 | 2.81 | 3.68              | 3.30             | 0.24                          | 366.14                 |
| SC519-49  | 64.52            | 15.4                           | 4.73 | 2.17 | 3.44 | 3.41              | 2.82             | 0.22                          | 288.77                 |
| SC519-64  | 63.29            | 15.81                          | 5.35 | 2.3  | 3.90 | 1.12              | 3.69             | 0.22                          | 122.43                 |
| SC519-91  | 61.6             | 15.06                          | 4.67 | 2.2  | 4.80 | 3.90              | 1.71             | 0.25                          | 127.91                 |
| SC519-100 | 62.7             | 15.34                          | 4.87 | 2.13 | 3.91 | 3.72              | 2.11             | 0.26                          | 148.93                 |
| SC519-113 | 62.55            | 18.13                          | 5.24 | 1.19 | 1.74 | 5.00              | 2.99             | 0.11                          | 137.13                 |
| SC519-118 | 65.56            | 15.73                          | 5.45 | 2.16 | 2.20 | 3.97              | 2.66             | 0.25                          | 102.78                 |
| SC519-128 | 66.56            | 15.07                          | 4.59 | 2.03 | 2.20 | 3.69              | 3.04             | 0.22                          | 133.28                 |
| SC519-138 | 63.07            | 15.37                          | 5.24 | 2.13 | 3.32 | 3.72              | 1.75             | 0.24                          | 148.11                 |
| SC519-162 | 67.13            | 15.84                          | 4.68 | 1.65 | 1.81 | 3.71              | 4.01             | 0.16                          | 146.01                 |



照片 a1 和 a2, b1 和 b2, c1 和 c2 分别对应同一颗粒不同放大倍数

图1 斑晶矿物磷灰石的电子探针背散射图像与测试打点位置

Fig. 1. The BSE images and testing sites of apatite.

表2 角闪石电子探针分析结果  
Table 2. The EPMA analyses of hornblende

| 点号      | w <sub>B</sub> /% |       |                                |                  |                  |       |                  |      |       |      |                                |      |        | Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>total</sup> | n(Al) | Fe <sup>3+</sup> / (Mg + Fe) |                    |                    |
|---------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|------------------|------|-------|------|--------------------------------|------|--------|--|-------|------------------------------|--------------------|--------------------|
|         | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO  | FeO   | Cl   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F    | 总和     |  |       |                              | Fe <sup>2+</sup> % | Fe <sup>3+</sup> % |
| SC46-2  | 0.55              | 14.06 | 3.56                           | 51.53            | 0.32             | 16.96 | 0.72             | 0.42 | 9.70  | 0.12 | 0.30                           | 0.00 | 98.24  | 6.54                                   | 3.52  | 0.33                         | 0.60               | 0.28               |
| SC46-3  | 0.87              | 14.80 | 5.33                           | 51.38            | 0.56             | 11.85 | 1.05             | 0.41 | 12.22 | 0.14 | 0.08                           | 0.00 | 98.70  | 9.41                                   | 3.13  | 0.23                         | 0.90               | 0.32               |
| SC46-4  | 1.07              | 13.23 | 9.18                           | 46.72            | 0.96             | 11.00 | 1.37             | 0.36 | 14.55 | 0.25 | 0.09                           | 0.00 | 98.78  | 11.03                                  | 3.93  | 0.24                         | 1.57               | 0.38               |
| SC46-5  | 0.05              | 16.39 | 4.11                           | 53.59            | 0.30             | 12.28 | 0.49             | 0.33 | 11.03 | 0.09 | 0.05                           | 0.00 | 99.20  | 9.29                                   | 1.95  | 0.16                         | 0.68               | 0.27               |
| SC46-7  | 0.92              | 14.94 | 5.66                           | 52.08            | 0.55             | 11.83 | 1.23             | 0.39 | 12.31 | 0.11 | 0.05                           | 0.00 | 100.07 | 9.60                                   | 3.02  | 0.22                         | 0.94               | 0.32               |
| SC46-8  | 0.83              | 15.08 | 5.34                           | 51.21            | 0.53             | 11.59 | 0.99             | 0.41 | 12.37 | 0.12 | 0.06                           | 0.00 | 98.53  | 8.45                                   | 4.37  | 0.32                         | 0.89               | 0.32               |
| SC46-9  | 0.83              | 15.27 | 5.31                           | 50.38            | 0.50             | 11.79 | 1.14             | 0.43 | 12.00 | 0.12 | 0.05                           | 0.00 | 97.82  | 7.54                                   | 4.96  | 0.37                         | 0.90               | 0.31               |
| SC46-10 | 0.95              | 15.01 | 5.16                           | 51.35            | 0.50             | 11.27 | 1.07             | 0.37 | 12.72 | 0.12 | 0.09                           | 0.00 | 98.60  | 8.45                                   | 4.76  | 0.34                         | 0.86               | 0.32               |
| SC46-11 | 0.93              | 12.60 | 7.80                           | 46.70            | 0.85             | 11.24 | 1.24             | 0.36 | 14.31 | 0.24 | 0.28                           | 0.00 | 96.53  | 9.09                                   | 5.80  | 0.37                         | 1.35               | 0.39               |
| SC46-12 | 0.95              | 14.18 | 7.07                           | 49.37            | 0.95             | 10.90 | 1.13             | 0.41 | 13.04 | 0.17 | 0.12                           | 0.00 | 98.29  | 8.29                                   | 5.29  | 0.36                         | 1.19               | 0.34               |
| SC46-13 | 0.99              | 14.79 | 5.78                           | 50.94            | 0.54             | 11.53 | 0.92             | 0.41 | 12.69 | 0.15 | 0.12                           | 0.00 | 98.85  | 8.31                                   | 4.87  | 0.35                         | 0.97               | 0.32               |
| SC46-15 | 1.19              | 12.10 | 8.87                           | 47.47            | 1.01             | 11.45 | 1.45             | 0.37 | 15.66 | 0.29 | 0.09                           | 0.00 | 99.97  | 10.21                                  | 6.06  | 0.35                         | 1.50               | 0.42               |
| SC46-16 | 1.08              | 12.59 | 8.05                           | 47.20            | 0.77             | 11.24 | 1.10             | 0.40 | 15.31 | 0.22 | 0.06                           | 0.00 | 98.02  | 11.94                                  | 3.75  | 0.43                         | 1.38               | 0.41               |
| SC61-1  | 1.55              | 12.91 | 8.18                           | 46.78            | 0.87             | 11.58 | 1.51             | 0.40 | 14.83 | 0.21 | 0.08                           | 0.00 | 98.89  | 10.33                                  | 5.01  | 0.30                         | 1.40               | 0.44               |
| SC61-2  | 0.97              | 15.26 | 4.57                           | 52.16            | 0.41             | 11.17 | 0.93             | 0.43 | 12.09 | 0.10 | 0.01                           | 0.00 | 98.08  | 8.61                                   | 3.87  | 0.29                         | 0.77               | 0.31               |
| SC61-3  | 1.12              | 15.06 | 5.62                           | 51.59            | 0.52             | 11.64 | 1.14             | 0.42 | 12.95 | 0.21 | 0.04                           | 0.00 | 100.32 | 8.21                                   | 5.28  | 0.37                         | 0.93               | 0.33               |
| SC61-4  | 0.95              | 13.48 | 7.50                           | 49.62            | 0.69             | 11.98 | 1.11             | 0.35 | 13.87 | 0.19 | 0.28                           | 0.00 | 100.02 | 9.81                                   | 4.52  | 0.29                         | 1.25               | 0.37               |
| SC61-5  | 0.91              | 14.70 | 5.17                           | 51.72            | 0.48             | 11.63 | 1.03             | 0.36 | 12.71 | 0.10 | 0.20                           | 0.00 | 99.01  | 9.62                                   | 3.44  | 0.24                         | 0.87               | 0.33               |
| SC19-1  | 0.93              | 15.38 | 5.15                           | 51.47            | 0.45             | 11.90 | 1.11             | 0.40 | 12.01 | 0.08 | 0.03                           | 0.00 | 98.91  | 8.13                                   | 4.32  | 0.32                         | 0.86               | 0.30               |
| SC19-2  | 0.92              | 14.78 | 5.71                           | 51.38            | 0.49             | 10.99 | 1.29             | 0.41 | 12.29 | 0.09 | 0.03                           | 0.00 | 98.38  | 8.90                                   | 3.78  | 0.28                         | 0.96               | 0.32               |
| SC19-3  | 0.83              | 15.87 | 4.82                           | 50.62            | 0.41             | 11.79 | 0.86             | 0.36 | 12.13 | 0.09 | 0.03                           | 0.00 | 97.80  | 8.90                                   | 3.59  | 0.27                         | 0.82               | 0.30               |
| SC19-4  | 0.78              | 15.65 | 5.21                           | 51.91            | 0.46             | 11.66 | 1.01             | 0.36 | 11.56 | 0.10 | 0.02                           | 0.00 | 98.72  | 8.11                                   | 3.84  | 0.30                         | 0.87               | 0.29               |
| SC19-5  | 0.99              | 14.91 | 5.87                           | 49.88            | 0.53             | 11.31 | 1.09             | 0.44 | 13.20 | 0.10 | 0.01                           | 0.00 | 98.32  | 10.47                                  | 3.05  | 0.21                         | 0.99               | 0.33               |
| SC19-6  | 0.68              | 15.24 | 5.28                           | 51.83            | 0.44             | 11.54 | 0.97             | 0.44 | 12.45 | 0.08 | 0.03                           | 0.00 | 98.97  | 8.63                                   | 4.66  | 0.31                         | 0.88               | 0.31               |
| SC19-7  | 0.66              | 15.11 | 5.96                           | 51.40            | 0.48             | 11.81 | 1.08             | 0.34 | 12.41 | 0.12 | 0.02                           | 0.00 | 99.39  | 8.71                                   | 4.12  | 0.30                         | 0.99               | 0.32               |
| SC100-1 | 1.00              | 13.38 | 7.15                           | 48.38            | 0.73             | 11.61 | 1.47             | 0.37 | 13.58 | 0.19 | 0.15                           | 0.00 | 98.01  | 9.24                                   | 4.83  | 0.32                         | 1.22               | 0.36               |
| SC100-2 | 1.02              | 14.59 | 6.59                           | 51.36            | 0.64             | 11.90 | 1.31             | 0.37 | 13.32 | 0.16 | 0.07                           | 0.00 | 101.34 | 9.23                                   | 4.55  | 0.31                         | 1.08               | 0.33               |
| SC100-3 | 0.89              | 15.23 | 5.50                           | 51.27            | 0.50             | 12.23 | 1.08             | 0.33 | 12.11 | 0.15 | 0.07                           | 0.00 | 99.35  | 8.50                                   | 4.02  | 0.30                         | 0.92               | 0.31               |
| SC100-4 | 0.73              | 16.05 | 4.63                           | 52.22            | 0.49             | 11.84 | 0.94             | 0.40 | 11.64 | 0.11 | 0.09                           | 0.00 | 99.15  | 7.75                                   | 4.33  | 0.33                         | 0.77               | 0.29               |
| SC100-5 | 0.90              | 15.55 | 4.99                           | 52.53            | 0.49             | 11.71 | 1.05             | 0.42 | 12.09 | 0.13 | 0.08                           | 0.00 | 99.92  | 8.66                                   | 3.81  | 0.28                         | 0.82               | 0.30               |
| SC100-6 | 1.04              | 14.16 | 6.79                           | 50.79            | 0.74             | 11.53 | 1.17             | 0.41 | 13.55 | 0.15 | 0.15                           | 0.00 | 100.48 | 9.36                                   | 4.67  | 0.31                         | 1.12               | 0.35               |
| SC100-7 | 1.35              | 11.90 | 9.13                           | 45.79            | 1.03             | 11.69 | 1.69             | 0.39 | 16.22 | 0.22 | 0.05                           | 0.00 | 99.50  | 11.47                                  | 5.28  | 0.29                         | 1.56               | 0.43               |

表3 磷灰石电子探针分析与端元组分计算

Table 3. The EPMA analyses and endmember calculation of apatite

| 点号      | $w_B/\%$ |                               |      |      |      |                   |      |                 |                                |                  |      |        | $x_B/\%$       |                 |                 | F/OH | Cl/OH |
|---------|----------|-------------------------------|------|------|------|-------------------|------|-----------------|--------------------------------|------------------|------|--------|----------------|-----------------|-----------------|------|-------|
|         | CaO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    | MgO  | Cl   | Na <sub>2</sub> O | MnO  | SO <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | FeO  | 总和     | F <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | OH <sup>-</sup> |      |       |
| SC100-1 | 55.15    | 41.74                         | 3.04 | 0.02 | 2.16 | 0.13              | 0.11 | 0.20            | 0.13                           | 0.25             | 0.07 | 103.00 | 0.81           | 0.31            | 0.00            |      |       |
| SC100-2 | 54.92    | 42.33                         | 1.59 | 0.00 | 2.00 | 0.11              | 0.08 | 0.37            | 0.19                           | 0.25             | 0.07 | 101.91 | 0.43           | 0.29            | 0.29            | 1.47 | 0.98  |
| SC100-3 | 55.51    | 42.89                         | 2.32 | 0.05 | 0.47 | 0.03              | 0.02 | 0.08            | 0.14                           | 0.05             | 0.01 | 101.55 | 0.61           | 0.07            | 0.32            | 1.91 | 0.21  |
| SC100-4 | 54.35    | 41.07                         | 1.59 | 0.01 | 2.09 | 0.00              | 0.07 | 0.02            | 0.12                           | 0.31             | 0.00 | 99.63  | 0.43           | 0.30            | 0.27            | 1.61 | 1.13  |
| SC100-5 | 54.68    | 41.99                         | 1.95 | 0.03 | 2.03 | 0.13              | 0.09 | 0.24            | 0.17                           | 0.17             | 0.07 | 101.53 | 0.52           | 0.29            | 0.19            | 2.76 | 1.53  |
| SC100-6 | 54.54    | 42.30                         | 2.03 | 0.01 | 2.09 | 0.12              | 0.09 | 0.27            | 0.19                           | 0.29             | 0.07 | 102.00 | 0.54           | 0.30            | 0.16            | 3.46 | 1.91  |
| SC100-7 | 54.60    | 40.94                         | 1.69 | 0.02 | 2.07 | 0.12              | 0.08 | 0.39            | 0.17                           | 0.26             | 0.07 | 100.41 | 0.45           | 0.30            | 0.25            | 1.81 | 1.19  |
| SC19-1  | 54.82    | 42.14                         | 1.70 | 0.04 | 2.04 | 0.11              | 0.12 | 0.22            | 0.18                           | 0.26             | 0.17 | 101.78 | 0.45           | 0.29            | 0.26            | 1.75 | 1.12  |
| SC19-2  | 54.57    | 41.58                         | 2.23 | 0.02 | 2.03 | 0.14              | 0.10 | 0.29            | 0.12                           | 0.37             | 0.13 | 101.57 | 0.60           | 0.29            | 0.11            | 5.23 | 2.54  |
| SC19-3  | 55.26    | 41.78                         | 1.86 | 0.05 | 2.39 | 0.10              | 0.14 | 0.31            | 0.22                           | 0.38             | 0.10 | 102.56 | 0.49           | 0.34            | 0.17            | 2.85 | 1.97  |
| SC19-4  | 54.68    | 41.73                         | 2.14 | 0.01 | 2.20 | 0.13              | 0.12 | 0.28            | 0.12                           | 0.17             | 0.10 | 101.66 | 0.57           | 0.31            | 0.11            | 5.07 | 2.78  |
| SC46-1  | 53.64    | 41.90                         | 1.88 | 0.00 | 2.23 | 0.17              | 0.15 | 0.26            | 0.19                           | 0.22             | 0.09 | 100.73 | 0.51           | 0.33            | 0.17            | 3.09 | 1.97  |
| SC46-2  | 54.46    | 42.22                         | 2.03 | 0.00 | 1.99 | 0.10              | 0.14 | 0.30            | 0.09                           | 0.27             | 0.08 | 101.68 | 0.55           | 0.29            | 0.17            | 3.28 | 1.71  |
| SC46-3  | 54.90    | 40.89                         | 2.50 | 0.01 | 1.74 | 0.01              | 0.07 | 0.25            | 0.16                           | 0.34             | 0.04 | 100.92 | 0.67           | 0.25            | 0.08            | 8.06 | 2.99  |
| SC46-4  | 55.14    | 41.98                         | 2.34 | 0.00 | 1.81 | 0.13              | 0.09 | 0.27            | 0.09                           | 0.31             | 0.06 | 102.22 | 0.62           | 0.26            | 0.12            | 5.04 | 2.09  |
| SC46-5  | 54.21    | 41.43                         | 1.92 | 0.01 | 1.98 | 0.09              | 0.13 | 0.26            | 0.15                           | 0.35             | 0.10 | 100.63 | 0.52           | 0.29            | 0.20            | 2.64 | 1.46  |
| SC46-6  | 54.68    | 42.02                         | 1.84 | 0.00 | 2.27 | 0.11              | 0.12 | 0.26            | 0.20                           | 0.30             | 0.07 | 101.87 | 0.49           | 0.32            | 0.18            | 2.69 | 1.77  |
| SC46-7  | 54.60    | 42.32                         | 1.98 | 0.03 | 2.28 | 0.13              | 0.11 | 0.31            | 0.23                           | 0.31             | 0.08 | 102.38 | 0.53           | 0.33            | 0.15            | 3.62 | 2.23  |
| SC46-8  | 53.60    | 42.10                         | 2.15 | 0.02 | 2.14 | 0.08              | 0.10 | 0.26            | 0.12                           | 0.31             | 0.08 | 100.96 | 0.59           | 0.31            | 0.10            | 5.75 | 3.06  |
| SC46-9  | 54.67    | 40.68                         | 2.42 | 0.00 | 0.91 | 0.00              | 0.10 | 0.08            | 0.07                           | 0.14             | 0.04 | 99.11  | 0.65           | 0.13            | 0.22            | 3.00 | 0.60  |
| 平均值     |          |                               |      |      |      |                   |      |                 |                                |                  |      |        | 0.49           | 0.25            | 0.17            | 2.91 | 1.51  |

### 3 分析结果和讨论

#### 3.1 岩浆结晶早期温压条件计算

本研究采用 Zr 饱和温度计和角闪石压力计估算德兴花岗闪长斑岩结晶时的压力和温度。

锆石是最早结晶的副矿物之一,对温度极为敏感且不易遭到后期流体蚀变,其结晶温度可近似代表花岗质岩浆的近液相线温度。运用 Watson 和 Harrison<sup>[17]</sup> 从高温试验(700~1300℃)得出的锆饱和温度计计算温度:

$$\ln D_{Zr}^{zircon/melt} = -3.8 - 0.85 \times (M - 1) + 12900/T$$

$D_{Zr}^{zircon/melt}$  为 Zr 在锆石中分配系数,用锆石 Zr 含量与全岩测定 Zr 含量的比值来近似计算。令  $Si + Al + Fe + Mg + Ca + Na + K + P = 1$  (原子数),则全岩主成分参数  $M = (2Ca + Na + K)/(Si \times Al)$ 。若假设不作锆石矿物的 Zr、Hf 校正,则纯锆石中 Zr 含量为  $497646 \times 10^{-6}$ <sup>[27]</sup>。实验样品同样选择较为新鲜的岩芯样,运用表 1 中的全岩主量元素和 Zr 的含量分析数据进行计算,得到温度范围在 730~850℃ 之间。我们取磷灰石的平均结晶温度  $t \approx 790 \pm 50$ ℃。

压力计原理是:花岗质岩体中与斜长石、碱性长石、石英、榍石、钛铁矿、磁铁矿共生的角闪石的 Al 离子总数,随压力升高而增大。Schmidt<sup>[19]</sup> 给出压力计算公式:  $p \pm 0.6 = -0.301 + 0.476 Al^{total}$ 。Anderson 和 Smith<sup>[20]</sup> 考虑到温度和氧逸度对 Al 替位的影响,提出在得知角闪石结晶温度的前提下可运用修正公式:

$$p \pm 0.6 = 4.76Al^{total} - 3.01 - [(t - 675)/85] \times [0.530Al^{total} + 0.005294(t - 675)]$$

并提出公式的运用条件  $Fe^{3+}/Fe^{total} > 0.2$  和  $0.4 < Fe/(Fe + Mg) < 0.64$ ,  $Al^{total}$  为角闪石  $Al^{3+}$  总数,误差范围为  $\pm 60$  MPa。

长英质岩石中角闪石属于结晶最早的造岩矿物,因此锆石饱和温度应该同时能够反应角闪石斑晶的结晶温度。在计算压力时我们带入  $t = 790$ ℃。运用表 2 中电子探针测试角闪石得到的数据,并进行标准矿物组分计算后进行压力值计算,得到角闪石平均结晶压力值  $p = (198 \pm 60)$  MPa。

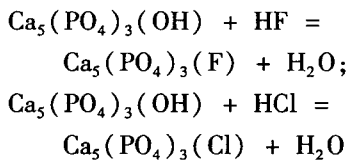
在进行压力计算时需要得到角闪石中  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  的值,而电子探针测试只给出了全铁含量,因此在进行计算之前首先运用矿物标准化学式剩余氧算法<sup>[21,22]</sup> 计算出二价铁和三价铁含量,角闪石根据标准化学式为  $A_{0.1} B_2 C_5 T_8 O_{12}$

(OH、F、Cl)<sub>2</sub> 计算。杨琴等<sup>[23]</sup>通过分析目前常用的测定 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 方法的不确定度,肯定了电子探针分析常量元素的精确度,并且认为在目前的条件下运用剩余氧计算法计算 Fe 含量不失为一种相对优秀的方法。

### 3.2 流体中 HF、HCl 组分计算

通过矿物中 F、Cl 含量来计算矿物形成时流体中 HF、HCl 含量是基于假设 F-OH、Cl-OH 在含水矿物中的理想替位。F<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 的有效离子半径和电负性很接近,前人研究证明,在磷灰石、羟铁云母等矿物中 F<sup>-</sup> 与 OH<sup>-</sup> 能够理想替位<sup>[12,24]</sup>。Cl<sup>-</sup> 离子半径 0.18 nm 与 F<sup>-</sup> (0.13 nm)、OH<sup>-</sup> (0.135 nm) 差别较大,虽没有证据证明 Cl<sup>-</sup> 与 F<sup>-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 能够进行理想替位,但在前人进行计算研究中也假设其能够进行理想替位<sup>[9]</sup>。磷灰石在花岗质岩石中为较早期结晶、接近液相线矿物<sup>[8]</sup>,因此,通过岩浆成因磷灰石端元组分计算出来的流体 HF、HCl 含量能够代表岩浆液相线组分。

磷灰石端元组分具有以下反应:



当反应达到平衡时,平衡常数与各反应组分活度有以下关系:

$$\begin{aligned} K_{(1)} &= [a(\text{H}_2\text{O}) \times a(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})] / \\ & [a(\text{HF}) \times a(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})] \\ K_{(2)} &= [a(\text{H}_2\text{O}) \times a(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})] / \\ & [a(\text{HCl}) \times a(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})] \end{aligned}$$

其中,  $K_{(1)}$ 、 $K_{(2)}$  分别为两个反应式的平衡常数,  $a(\text{H}_2\text{O})$ 、 $a(\text{HF})$ 、 $a(\text{HCl})$ 、 $a[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$ 、 $a[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})]$ 、 $a[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})]$  分别为  $\text{H}_2\text{O}$ 、HF、HCl、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})$  的活度。

联立热力学中平衡常数与反应自由能的关系:  $\Delta G_R^0 = -2.303RT \lg K$ , 以及每个物相的吉布斯自由能变化表达式:

$$\begin{aligned} \Delta G_i(T, p) &= \Delta G_i^0 - S_i^0(T - 298) + \\ & \int_{298}^T C_{i,p}^0 dT - T \int_{298}^T (C_{i,p}^0/T) dT + \int_1^p V_{i,r} dp \end{aligned}$$

便可得到磷灰石形成时流体相中 HF 和 HCl 的活度  $a(\text{HF})$ 、 $a(\text{HCl})$ 。磷灰石各个相态的热力学

参数来源于 Zhu<sup>[9]</sup>, HF、HCl、 $\text{H}_2\text{O}$  热力学参数取自梁英教<sup>[13]</sup>。

值得注意的是,有些磷灰石包裹于黑云母中,虽然也为岩浆成因,但二者在后期又进行了元素交换,其成分并不能代表结晶时候岩浆成分<sup>[14]</sup>,因此我们在使用时注意选择单颗粒自形斑晶磷灰石的电子探针数据。

根据前述获得的岩浆过程中接近液相线温压值  $p = (198 \pm 60) \text{ MPa}$ ,  $t = (790 \pm 50) ^\circ\text{C}$ , 和电子探针测试及计算得到的磷灰石端元组比分, 计算得到磷灰石结晶时与之平衡的流体中  $a(\text{HF}) = 0.00079 \text{ mol/L}$ ;  $a(\text{HCl}) = 0.196 \text{ mol/L}$ 。

### 3.3 挥发性组分对 Cu 成矿的指示意义

研究表明,成矿元素由于化学性质和成键方式不一样,对主要络阴离子的种类具有明显的选择性。尽管特定成矿元素的络阴离子种类可能具有多样性,但作为优势和带普遍性的情况,Cu 则通常主要与 Cl 关系密切,形成 Cl 的络合物进行迁移。因此,要形成 Cu 的花岗质岩浆热液矿床,关键的前提条件之一是,花岗质岩浆富含能与 Cu 形成稳定络合物的特定挥发性组分。

通过上述研究,我们获得了德兴花岗闪长斑岩体斑晶矿物磷灰石结晶时,与之平衡的流体中 HF 和 HCl 的活度分别为 0.00079 和 0.196 mol/L。由于元素在矿物和流体中的不均匀分配,矿物中元素比值的增大与减少未必指示流体中也有相应的趋势。因此相对于直接运用磷灰石电子探针数据中 F/OH、Cl/OH 比值来分析流体中 F、Cl 含量和演化的方法,这种通过热力学计算得到的浓度值则更为具体和接近流体中的真实浓度。由于磷灰石为接近液相线矿物,所以这个浓度也近似可视为岩浆结晶早期所分异出的流体中 HF 和 HCl 的活度。实验和热力学计算证明在高温下 (575 °C 以上), 流体中的 F 基本上以 HF 的形式存在<sup>[9]</sup>, 因此我们在此计算得到的 HF 活度能够较为真实的代表当时流体中总 F 的有效浓度。而对于 Cl 而言, 流体中除以 HCl 形式存在外, 还有大部分以 Cl<sup>-</sup> 形式存在于流体中, 计算所得到的只是其中以 HCl 形式存在的 Cl。从我们的计算值可以看出, 岩浆结晶早期所分异出流体中 HCl 的浓度是 HF 的 200 多倍。因此可以认为, 相对 F 而言, 德兴铜矿与成矿有关的花岗闪长斑岩体在结晶分异过程中能够较多地分异出 Cl<sup>-</sup>, 为携带

Cu 等成矿元素在流体中的运移提供了重要的络合剂。

德兴斑岩铜矿热液脉体流体包裹体地球化学研究表明,成矿流体具有高温高盐度特征<sup>[10-11,4]</sup>,成矿流体中介质主要是 H<sub>2</sub>O 和氯化物盐类<sup>[12,5]</sup>。因此,德兴花岗闪长斑岩岩浆分异出的原始流体的挥发性组成特征研究结果进一步证明,原始流体与(由热液脉体为对象了解到的)成矿流体密切相关,德兴斑岩铜矿成矿流体主要为德兴花岗闪长斑岩成岩过程中分异出的岩浆流体。

## 4 结 论

(1)通过全岩锆石饱和温度计和角闪石 Al 压力计计算,我们得到德兴花岗闪长斑岩体的平

均结晶温度为 (790 ± 50)℃,压力为 (198 ± 60)MPa。

(2)磷灰石端元组分热力学反应平衡原理计算得到在岩浆结晶早期,流体中的 HF 的活度为 0.00079 mol/L, HCl 活度为 0.196 mol/L。德兴花岗闪长斑岩岩浆分异出的原始流体的挥发性组成特征研究结果进一步证明,德兴斑岩铜矿成矿流体主要为德兴花岗闪长斑岩成岩过程中分异出的岩浆流体。

致谢:野外工作得到江西德兴铜矿戴犹方工程师和孙信牙高级工程师的帮助;电子探针测试时得到中科院地球化学研究所电子探针实验室周国富研究员、刘世荣研究员和郑文勤工程师的指导,在此特别表示感谢。

## 参 考 文 献:

- [1] Webster J D, Holloway J R. Experimental constraints on the partitioning of Cl between topaz rhyolite melt and H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids: New implications to granitic differentiation and ore deposition [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 2091-2105.
- [2] Webster J D, Holloway J R. Partitioning of F and Cl between magmatic hydrothermal fluids and highly evolved granitic magmas [J]. *Geological Society of America Special Paper*, 1990, 246: 21-34.
- [3] 赵斌,王声远,吴厚泽,等. 高温高压实验地球化学[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [4] 左力艳. 江西德兴铜厂斑岩铜矿成矿物质来源的再认识——来自流体包裹体的证据[J]. *地质学报*, 2007, 5: 685-695.
- [5] 张振亮. 德兴铜厂铜矿非常温常压条件下的流体包裹体拉曼光谱特征及其成矿意义[D]. 中国地质大学硕士论文, 2003.
- [6] Khitarov N I, Malinin S P, Lebedev Y B, et al. The distribution of Zn, Cu, Pb and Mo between a fluid phase and a silicate melt of granitic composition at high temperatures and pressures [J]. *Geochem. International*, 1982, 19: 123-136.
- [7] Candela P A, Holland H D. The partitioning of Cu and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 373-380.
- [8] Piccoli P M, Candela P A. Apatite in igneous systems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 255-292.
- [9] Zhu C, Dimitri A S. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55: 1837-1857.
- [10] 朱金初,金章东,饶冰,李福春. 德兴铜厂斑岩铜矿流体过程[J]. *南京大学学报*, 2002, 38(3): 418-434.
- [11] 钱鹏,陆建军,姚春亮. 德兴斑岩铜矿成矿流体演化与来源的流体包裹体研究[J]. 2002, 39(3): 319-326.
- [12] Munoz J L, Ludington S. Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages [J]. *Amer Mineral*, 1977, 62: 304-308.
- [13] 梁英教,车南昌. 无机物热力学数据手册[M]. 吉林:东北大学出版社,1993.
- [14] Loferski P J, Ayuso R A. Petrography and mineral chemistry of the composite Deboullie Pluton, northern Maine, U. S. A.: Implications for the genesis of Cu-Mo mineralization [J]. *Chem Geol*, 1995, 123: 89-105.
- [15] 王强. 德兴花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和 Nd-Sr 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 2004, 20(2): 315-324.
- [16] 毛景文,王志良. 中国东部大规模成矿时限及其动力学背景初步探讨[J]. *矿床地质*, 2000, 19(4): 289-296.
- [17] Watson E B, Harrison T M. Zircon saturation revisited: Temperature and composition effects on a variety of crustal magma types [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1983, 64: 295-304.
- [18] 周新民,陈培荣,徐夕生,刘昌实,沈渭洲,舒良树,汪相,于津海,邱检生,朱金初,华仁民,孙涛,等. 南岭地区晚中生代花岗岩成因与岩石圈动力学演化[M]. 北京:科学出版社,2007.
- [19] Schmidt M W. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: An experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1992, 110: 304-310.
- [20] Anderson L J, Smith D R. The effects of temperature and f<sub>O2</sub> on the Al-in-hornblende barometer [J]. *American Mineralogist*, 1995, 80: 549-559.
- [21] 郑巧荣. 由电子探针分析值计算 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> [J]. *矿物学报*, 1983, 1: 55-62.

- [22] 林文蔚. 由电子探针分析数据估算角闪石、黑云母中的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  [J]. 长春地质学院学报, 1994, 24(2): 155-162.
- [23] 杨琴, 杨勇, 宋俊磊. 电子探针定量分析测定  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量常用方法的评定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 213-218.
- [24] Aercrombie H J, Skippen G B, Marshall D D. F-OH substitution in natural tremolite, talc, and phlogopite [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1987, 97: 305-312.

## The Concentration Characteristics of HF and HCl Deriving from Early Crystal of Granodiorite Porphyry in Dexing County Jiangxi Province, China

WANG Die<sup>1,2</sup>, BI Xian-wu<sup>1</sup>, SHANG Lin-bo<sup>1</sup>

(1. *State key Laboratory of Ore Deposits Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** In this research, under the assumption of ideal site mixing of  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{OH}^-$  in apatite, concentrations of HF and HCl in the hydrothermal fluid during the crystal of granodiorite porphyry in Dexing County, Jiangxi Province, China were tested by using electron microprobe, and calculated to be 0.00079 and 0.196 mol/L based on the relationship between Gibbs free energies and equilibrium constant, respectively. The amount of HCl exceeded that of HF, indicating that the hydrotherm derived from magma included a mount of  $\text{Cl}^-$  that could be stable complexes with Cu. Further more, it was evident that there was a close relationship between  $\text{Cl}^-$  and Cu deposit. The average temperature and pressure of the granodiorite porphyry in Dexing County were calculated as  $790(\pm 50)^\circ\text{C}$  and  $1.98(\pm 0.6)$  kbar by using the thermometer of Zr saturation and Al manometer of hornblende, respectively.

**Key words:** granodiorite porphyry; hydrothermal fluid; HF; HCl; apatite