

文章编号: 1000-4734(2022)01-0001-13

# 云南马关都龙锡锌多金属矿床绿泥石成因矿物学

刘仕玉<sup>1,2</sup>, 刘玉平<sup>1\*</sup>, 叶霖<sup>1</sup>, 韦晨<sup>1,2</sup>, 陈威鸿<sup>1,2</sup>, 胡宇思<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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 云南马关都龙锡锌多金属矿床是我国最大的锡石硫化物矿床之一。都龙矿区绿泥石分布广泛, 与成矿关系密切。本文对矿区铜街—曼家寨矿段中部 F<sub>1</sub> 断层不同深度的绿泥石进行了电子探针主量元素以及 LA-ICPMS 微量元素分析。结果表明, 根据矿石类型、矿物组合不同, 矿区绿泥石可分为 3 类。第 1 类绿泥石 (Chl-I) 产于矽卡岩型矿石中, 常与黑云母、闪锌矿和石英共生; 第 2 类绿泥石 (Chl-II) 产于石英萤石脉内, 常与锡石密切共生; 第 3 类绿泥石 (Chl-III) 产于碳酸盐型矿石, 常与方解石和闪锌矿密切共生。垂向上至下而上具有从 Chl-I→Chl-II→Chl-III 分带的特征, 这 3 类绿泥石均为三八面体结构富铁-镁种属绿泥石, 暗示其形成于较还原的环境。Mg<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 替代以及 Tschermark 替代是矿区绿泥石中主量元素替代方式。绿泥石地质温度计计算结果为 203~289 °C, 表明成矿作用发生在中低温环境, 3 类绿泥石温度从 Chl-I 至 Chl-III 温度逐渐降低。结合其产出特征, 推测这 3 类绿泥石可能是岩浆热液成矿过程不同阶段的产物。3 类绿泥石中, 随着与隐伏岩体的距离增加, Ca、Mn、Sr 含量逐渐升高, 而 Sc、Ti、Ga 逐渐降低, 这可能与热液流体运移过程温度变化以及与围岩水岩反应有关。这些特征元素含量的变化具有指示绿泥石形成与岩体远近关系的潜力, 深入研究绿泥石微量元素在矿区空间上的分布规律对深部探矿找矿工作具有重要的指导意义。

**关键词:** 绿泥石; 温度计; LA-ICPMS 微量元素; 都龙锡锌多金属矿床

中图分类号: P579; P612

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.091

第一作者: 刘仕玉, 男, 1993 年 9 月生, 博士研究生, 矿床地球化学研究. E-mail: liushiyu@mail.gyig.ac.cn

## Genetic mineralogy of chlorite in the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit in Maguan, Yunnan Province, China

LIU Shi-yu<sup>1,2</sup>, LIU Yu-ping<sup>1\*</sup>, YE Lin<sup>1</sup>, WEI Chen<sup>1,2</sup>, CHEN Wei-hong<sup>1,2</sup>, HU Yu-si<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academic of Science, Guiyang 550081, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, located in Maguan County, Yunnan Province, is one of the largest Sn-polymetallic deposits in China. In the Dulong ore district, chlorite is widely distributed and is closely related to the tin mineralization. In this paper, the major elements and trace elements of chlorites at different depths of the F<sub>1</sub> fault in the central part of the Tongjie—Manjiazhai ore block have been analyzed by using EPMA and LA-ICPMS. Based on different ore types and mineral assemblages of the Dulong deposit, the chlorite can be classified into three types. The first type of chlorite (Chl-I) occurs in skarn ores and is often co-existed with biotite, sphalerite, and quartz; The second type of chlorite (Chl-II) occurs in quartz-fluorite veins and is often closely associated with cassiterite; The third type of chlorite (Chl-III) occurs in carbonate type ores and is often closely associated with calcite and sphalerite; Three types of chlorites are distributed at a vertical profile from the bottom to the top with the chlorite zones varying from the Chl-I, to the Chl-II, to the Chl-III subsequently. The Dulong chlorites are all Fe-rich or Mg-rich chlorites with trioctahedral structure, indicating that they were formed in a relatively reduced environment. The substitution mechanisms of major elements in the Dulong

收稿日期: 2021-04-21

基金项目: 云南华联锌铜股份有限公司科研项目 (编号: ZY-201807-03); 贵州省自然科学基金 (编号: 黔科合基础-ZK[2021]213)

\* 通讯作者, E-mail: liuyuping@vip.gyig.ac.cn

chlorite are mainly represented by the  $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$  and Tschermak substitutions. The calculated results using the chlorite geothermometer range from 203°C to 289 °C, indicating that the mineralization occurred under a medium-low temperature condition. From the Chl-I to the Chl-II, to the Chl-III, their temperatures are gradually decreased, suggesting that these three types of chlorites could represent products of different stages of the magmatic hydrothermal mineralization. With the increase of distance away from the concealed granite, the Ca, Mn, and S contents of these three types of chlorites are gradually increased, while their Sc, Ti, and Ga contents are gradually decreased. This may be related to the temperature change of hydrothermal fluid and the water-rock reaction with wallrock by the hydrothermal fluid in its migration process. The variation of contents of those characteristic trace elements in the Dulong chlorites has the potential to indicate the distance of their locations away from the concealed granite. Therefore, the further study on the spatial distribution regulation of those trace elements of chlorites in the Dulong deposit has important guiding significance for the mineral prospecting in depth.

**Keywords:** chlorite; geothermometer; LA-ICPMS trace elements; Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

近 20 年来, 随着浅层矿产资源的逐渐枯竭, 深部地质勘探面临着新的挑战, 深入认识区域与局部地质特征和建立有效地球化学勘查手段是深部地质勘探成功的关键<sup>[1-2]</sup>。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICPMS) 不仅提供原位分析, 而且具有较高精度等优点, 使得蚀变矿物 (如绿泥石、绿帘石、明矾石、磷灰石等) 地球化学可以广泛应用于不同类型矿床的深部勘探和热液流体演化示踪<sup>[3-5]</sup>。绿泥石是岩浆-热液矿床中常见的含水层状硅酸盐矿物<sup>[6]</sup>, 已有的研究发现在不同的地质环境中, 其化学成分和晶体结构常会发生规律性变化, 随着形成温度升高, 绿泥石中  $\text{Al}^{\text{IV}}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  含量、 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  比值等参数会随之变大, 因此, 绿泥石中成分差异常被用作地质温度计<sup>[7-10]</sup>。此外, 绿泥石化学成分的变化对不同岩浆热液矿床成因和找矿具有重要指示意义<sup>[4,11-14]</sup>, 特别是对于斑岩相关的铜 (金-钼) 矿床以及火山岩型块状硫化物矿床, 绿泥石中元素组成变化可以有效地指示热液中心<sup>[4,11-13]</sup>, 如印度尼西亚 Batu Hijau 斑岩铜矿床中绿泥石的微量元素 (Ti, V, Sr, Mg, Ca, K, Li, Mn, Co, Ni 以及 Zn) 以及元素比值 (Ti/Sr, Ti/Pb, Mg/Ca, Mg/Sr 以及 V/Ni) 可用于指示热液中心<sup>[4]</sup>, 我国土屋-延东斑岩型铜矿带中绿泥石的 Ti 和 V 含量特征对于热液中心示踪具有重要作用<sup>[11-12]</sup>, 而红海火山岩型铜-锌矿床中绿泥石内高镁组成可指示离隐伏 Cu-Zn 矿体的远近<sup>[13]</sup>, 等。云南马关都龙锡锌多金属矿床是继个旧和 大厂后在我国发现的第三大锡石硫化物多金属矿床, 已探明 Zn 金属约 550 万吨、Sn 金属量约 40 万吨、铜金属量 18 万吨、Pb 金属量 11 万吨、Ag 金属量 600 吨、W 金属量 3 万吨, 同时其伴生 In 金属量约为 6000 吨, 也是我国保有 In 金属量最大的资源基地<sup>[15]</sup>。近年来, 有关该矿床地质地球化学、成矿年代学、同位素地球化学等方面研究取得了许多重要成果, 确立了矿区深部燕山晚期隐伏花岗岩是锡锌多金属成矿作用的关键控制因素<sup>[16-19]</sup>。都龙矿区矽卡岩化发育, 其中绿泥石化十分普遍且与矿化关系密切, 我们课题组前期<sup>[20-21]</sup>对该矿区部分类型的绿泥石开展了主量元素组成及成矿温度初步研究, 但并未对不同类型和不同标高的绿泥石进行系统采样, 且未进行绿泥石微量元素研究, 对绿泥石所蕴含的地球化学信息和对地质勘探的指导意义缺少深入的认识。这次研究系统采集了铜街-曼家寨矿段中部  $F_1$  断裂带附近不同深度的绿泥石样品, 利用电子探针 (EPMA) 获得了不同类型绿泥石样品主量元素组成, 同时通过激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICPMS) 技术开展绿泥石原位微量元素分析, 深入探讨绿泥石化学组成蕴含的地球化学信息, 以及对地质勘探的指示意义。

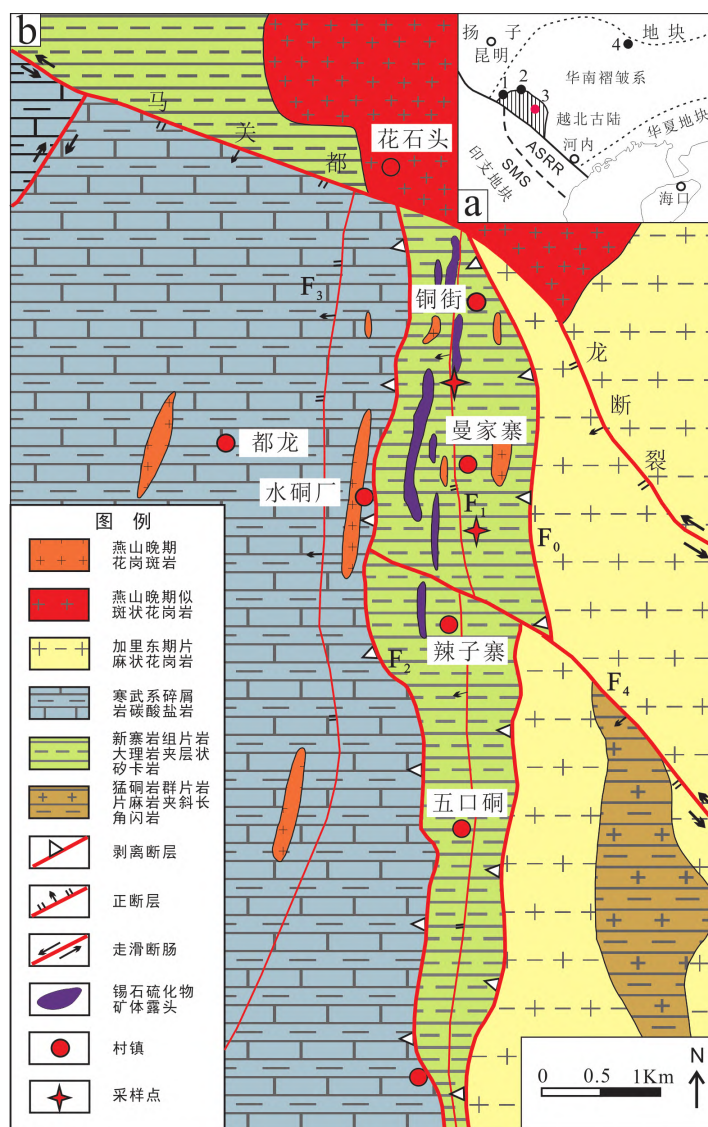
## 1 矿床地质及绿泥石矿相学特征

都龙锡锌多金属超大型矿床位于华夏板块、印支板块和扬子板块等 3 大构造单元的交汇部位 (图 1a), 北邻右江裂谷盆地, 西缘被哀牢山-红河剪切带切割, 矿床自北向南主要由铜街、曼家寨、金石坡、辣子寨、水洞厂和五口洞矿段组成 (图 1b)。矿区出露的地层较为简单, 以下古生界及元古界地层

为主, 经历了加里东期和印支期区域变质作用, 形成一套绿片岩相-低角闪岩相低-中级变质岩。矿区中部出露大面积的新元古界-下寒武统新寨岩组地层(片岩、大理岩互层夹夕卡岩); 而矿区西部出露田蓬组和龙哈组地层(大理岩、千枚岩); 此外, 矿区东南部分布有少量元古界猛洞群变质岩。NW-SE 向马关-都龙断裂展布于矿区北一北东缘, 该断层是一条规模较大的区域性断裂构造, 控制了燕山晚期花岗岩和古近纪-新近纪盆地。SN 向断裂在矿区广泛发育, 以  $F_0$ 、 $F_1$ 、 $F_2$  断层为框架, 三者大致沿不同层位岩性界面, 依次发育于南温河花岗岩与新寨岩组、新寨岩组、新寨岩组与田蓬组之间。其中,  $F_1$  断层出露于矿区中部, 纵贯南北, 全长约 8 km, 是矿区最重要的控矿构造, 断层倾向西, 地表倾角较陡, 深部较缓, 是矿区在挤压压力作用下, 在片岩

与大理岩这两种物理性质不同的岩石间产生的层间断裂。 $F_1$  断层附近蚀变、矿化普遍而强烈, 从北到南呈现一定的分带性: 从铜街至辣子寨, 以锡锌多金属矿化为特征; 五口硐至南当厂, 广泛发育铅锌银矿化<sup>[15]</sup>。矿区岩浆活动强烈, 燕山晚期老君山花岗岩体主体出露于矿区北部, 并向南倾伏于矿区深部, 其地表见多条花岗斑岩脉。老君山花岗岩按其岩石组构特征以及形成时序可分为中-粗粒含斑二云母花岗岩、中-细粒含斑二云母-白云母花岗岩、花岗斑岩-石英斑岩等 3 个亚期<sup>[18]</sup>, 年代学研究表明其形成于燕山晚期(85~120 Ma<sup>[17-18]</sup>)。此外, 在矿区东部, 出露加里东期南温河花岗岩, 其遭受印支期区域动力变质作用改造。

都龙矿区矽卡岩化蚀变强烈, 绿泥石作为其中最普遍的热液蚀变矿物, 在矿区范围内广泛分布。本次研究的绿泥石样品产自铜街—曼家寨矿段露天采场中部  $F_1$  断裂附近, 均为与锡锌多金属矿物密切共生的绿泥石。根据矿石矿物组合差异, 矿区绿泥石可分为以下 3 种类型: 第一类绿泥石(Chl-I)产

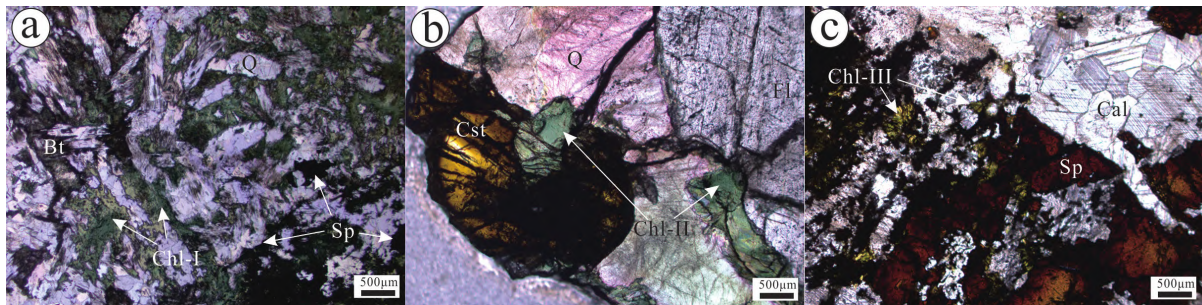


1-个旧; 2-白牛厂; 3-都龙; 4-大厂; ASSR: 哀牢山-红河剪切带; SMS: Song Ma 缝合带

图1 都龙锡锌多金属矿床地质简图(据文献<sup>[17]</sup>修改)

Fig. 1. The geological sketch map for the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit.

于矽卡岩型矿石中,呈鳞片状或脉状,大小通常在 500  $\mu\text{m}$  左右,常与黑云母、闪锌矿和石英共生(图 2a),该类型绿泥石多分布在曼家寨矿段中部近 1000 m 标高附近;第二类绿泥石(Chl-II)产于石英萤石脉内,呈脉状或叶片状,结晶较好,粒径较大,多大于 500  $\mu\text{m}$ ,常与锡石密切共生(图 2b),该类绿泥石多分布于曼家寨矿段与铜街矿段中部的交界处,标高在 1000~1100 m 附近;第 3 类绿泥石(Chl-III)产于碳酸盐型矿石,呈细小鳞片状,粒径较小,通常小于 200  $\mu\text{m}$ ,常与方解石和闪锌矿密切共生(图 2c),主要分布在铜街矿段中部标高 1100~1300 m 附近。垂向上,3 类绿泥石具有沿  $F_1$  断层从深部向上呈 Chl-I $\rightarrow$ Chl-II $\rightarrow$ Chl-III 分带特征。根据其矿物组合及空间分布特征,3 类绿泥石可能分别代表了热液流体不同成矿阶段的产物:矽卡岩阶段 $\rightarrow$ 石英硫化物阶段 $\rightarrow$ 碳酸岩阶段。



a. 矽卡岩型矿石,绿泥石(Chl-I)与黑云母,石英,闪锌矿共生; b. 石英脉型矿石,绿泥石(Chl-II)产于石英萤石脉,与锡石共生;  
c. 碳酸盐型矿石,绿泥石(Chl-III)与方解石,闪锌矿共生, Bt-黑云母; Q-石英; Sp-闪锌矿; Fl-萤石; Cst-锡石; Cal-方解石

图 2 都龙矿区绿泥石显微照片

Fig. 2. Microphotographs for chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit.

## 2 分析方法

在野外观察和显微鉴定的基础上,本研究对  $F_1$  断层附近不同深度的 7 件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体质谱(LA-ICPMS)微量元素分析,本次实验分析测试工作均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

### 2.1 电子探针

电子探针为日本电子生产的 JXA8530F-plus 型场发射电子探针,二次电子像分辨率可达 3 nm (30 kV, 工作距离 11 mm),空间分辨率优于 0.1  $\mu\text{m}$ ;工作条件为加速电压 25 kV,激发电流  $1.0 \times 10^{-8}$  A,电子束斑直径 10  $\mu\text{m}$ 。本次实验采用铁铝榴石(标定 FeO、MgO)、镁铝榴石(标定  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、钙锰辉石(标定 MnO、 $\text{SiO}_2$ )作为标样,各分析元素的检测限优于 0.01%,相对误差 $\pm 2\%$ 。

### 2.2 LA-ICPMS

激光剥蚀系统为 Coherent 公司生产的 193 nm 准分子激光系统,ICP-MS 为 Agilent 7900x 电感耦合等离子质谱仪。分析以 USGS 参考玻璃(采用 44  $\mu\text{m}$  束斑大小, NIST 610, BCR-2G, BIR-1G, BHVO-2G, CGSG-1 做外标)为校正标准,采用多外标、无内标法对元素含量进行定量计算<sup>[22]</sup>。USGS 玻璃中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。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和元素含量校正)采用软件 ICPMSDataCal<sup>[23]</sup>完成。

通常,绿泥石中会存在一些矿物包体(如榍石,锆石,金红石)或不完全交代留下的残留物<sup>[24]</sup>。因而,需要选择较干净的区域进行绿泥石 LA-ICPMS 测试,尤其是远离硫化物(闪锌矿、黄铁矿等矿物)的平整区域,同时需要对电子探针以及 LA-ICPMS 数据进行评估选择。对于电子探针数据,根据前人研究结果,  $w(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}) > 0.5\%$  作为存在混染的指标<sup>[24]</sup>,故本文中绿泥石电子探针数据均取



$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}<0.5 \text{ wt}\%$  的样品结果。在 LA-ICP-MS 时间分辨信号谱图中, 我们发现元素信号大多是平坦的 (图 3a), 表明此次分析的微量元素大部分以类质同象的形式存在绿泥石晶格, 但在信号处理过程中也发现一些矿物包裹体信号, 如锡石 (图 3b), 因此, 在后期数据的解释过程中剔除了该部分测点数据。

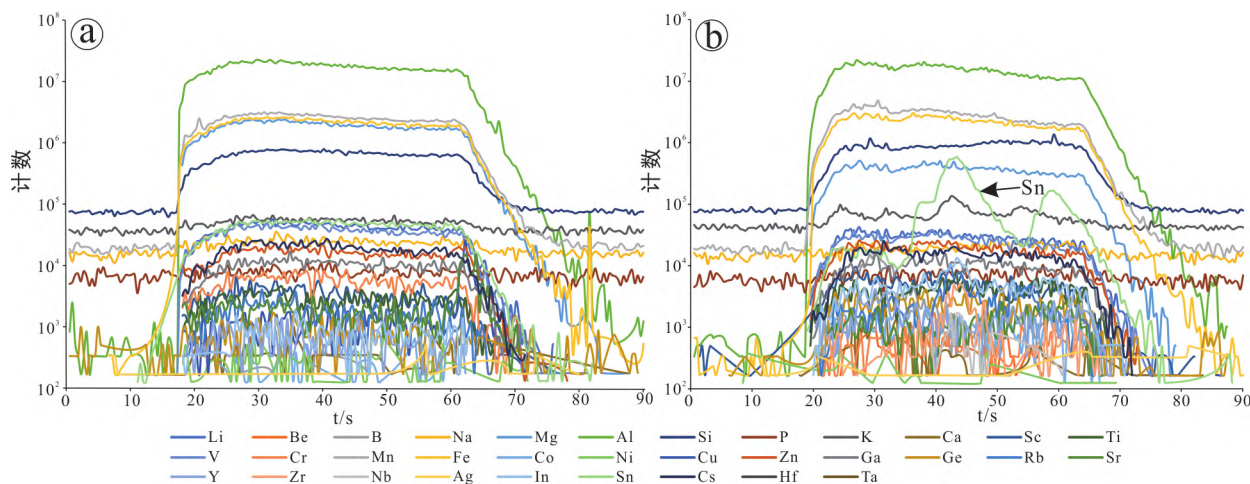


图 3 都龙锡锌多金属矿床绿泥石的 LA-ICPMS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 3. Representative LA-ICPMS time-resolved depth profiles for various elements of chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit.

### 3 分析结果

研究采用电子探针分析了绿泥石中 Na、K、Mg、Al、Si、Fe、Mn、Ti、Ca、Cr、Ni 和 P 等 12 个元素 (表 1), 同时以 14 个氧原子作为基准计算了其结构式及特征值 (表 2)。结果表明, 从第 1 类绿泥石至第 3 类绿泥石,  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$  含量升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$  含量降低, 而  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量较低, 无明显变化规律。LA-ICPMS 微量元素结果见表 3。Li、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ta、Sn、Cs 等元素含量相对较高, 而 REE、U 和 Th 元素含量在检测限附近或低于检测线。除主量元素外, Li、P、K、Ca、Ti、V、Zn、Ga 含量较高, 可达  $10 \text{ n}\times 10^{-6} \sim 1000 \text{ n}\times 10^{-6}$ ; 而 Cr、Co、Ge、Rb、Sr、Y、Zr 和 Nb 含量较低, 仅在  $\text{n}\times 0.01 \times 10^{-6} \sim \text{n}\times 10 \times 10^{-6}$  之间。可见, 3 类绿泥石主要在 Mg、Al、Si、Fe 主量元素以及 Ti、Sc、Mn、Sr 等微量元素组成上存在明显差异。

## 4 讨论

### 4.1 绿泥石种属及其中主量元素替代机制

前人对都龙矿区的绿泥石进行研究, 但主要对主量元素组成及利用主量元素计算成矿温度<sup>[20-21]</sup>, 然而对不同类型绿泥石的化学变化、离子取代机理及热液流体演化的意义等方面的研究处于空白。电子探针分析结果 (表 1) 表明, 矿区 3 类绿泥石以相对富 Mg、Fe 和贫 Al 为特征, 其中第 3 类绿泥石 (Chl-III) 相对其他两类绿泥石中 Fe 含量较低。在 (Al+□)-Mg-Fe 三元图解<sup>[25]</sup>中, 3 种类型绿泥石均投影于三八面体结构绿泥石区域 (图 4a), 且大部分绿泥石属于富铁类型。在 Si-Fe 分类图解 (图 4b) 中, 该矿床大部分绿泥石显示富 Fe 特征。其中 Chl-I 绿泥石主要投影于铁绿泥石和蠕绿泥石区域, Chl-II 绿泥石主要投影于铁绿泥石和镁绿泥石区域, 而 Chl-III 绿泥石则主要投影于镁绿泥石和密绿泥石区域, 表明从成矿早期到晚期, 矿区绿泥石中 Fe 呈降低而 Mg 呈增加趋势。已有的研究<sup>[7]</sup>认为在热液蚀变过程中,

表 1 都龙矿区绿泥石电子探针分析结果 ( $w_p/\%$ )

Table 1. Electron microprobe analyses of chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

类型	样品	标高/m	测点	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	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total		
Chl-I	9-8-11	989	1	0.09	5.57	20.31	22.53	38.09	0.14	0.08	0.02	0.03	<DL	0.05	0.04	86.95		
		989	2	0.02	5.74	20.77	23.07	37.54	0.18	0.22	0.12	<DL	0.04	0.04	0.07	87.81		
		989	3	<DL	5.80	20.29	22.99	37.91	0.14	0.04	0.04	<DL	<DL	0.02	0.01	87.23		
		989	4	0.06	5.83	20.25	23.06	38.38	0.19	0.09	0.05	0.04	0.03	<DL	0.03	88.00		
		989	5	<DL	6.05	18.93	23.73	37.39	0.21	0.04	0.04	0.01	0.03	<DL	0.02	86.45		
		989	6	0.03	5.76	19.99	22.96	37.10	0.24	0.05	0.02	<DL	<DL	0.03	0.04	86.23		
		989	7	0.02	5.37	20.05	23.12	38.55	0.17	0.05	0.07	0.01	<DL	<DL	0.09	87.50		
		989	8	0.03	6.32	20.34	23.19	37.34	0.15	0.07	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	87.55		
	9-9-2	1077	1	0.03	7.37	18.77	23.92	35.23	0.14	0.03	<DL	0.17	0.04	<DL	0.03	85.72		
		1077	2	<DL	7.75	20.01	24.76	35.29	0.17	0.01	0.02	0.13	0.01	0.03	0.02	88.19		
		1077	3	0.01	7.36	19.88	24.33	35.69	0.19	0.09	0.01	0.15	<DL	<DL	0.07	87.77		
		1077	4	<DL	7.56	19.19	24.17	35.18	0.20	0.06	0.03	0.30	0.01	<DL	0.02	86.72		
		1077	5	0.04	7.65	18.86	24.60	35.30	0.16	0.04	0.12	0.03	0.02	<DL	<DL	86.83		
		1077	6	0.03	7.18	19.71	23.87	35.40	0.20	0.07	0.09	0.04	0.03	<DL	0.04	86.66		
		1077	7	0.03	7.72	17.94	24.89	34.70	0.11	<DL	0.03	0.15	<DL	<DL	<DL	85.56		
		1077	8	0.02	7.66	19.51	24.56	35.06	0.18	0.08	<DL	0.13	0.02	0.03	0.04	87.29		
		Chl-II	122	1010	1	0.09	2.73	15.10	22.77	41.47	0.37	<DL	<DL	<DL	0.01	<DL	<DL	82.54
				1010	2	0.03	3.58	14.92	22.59	38.86	0.74	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	80.72
1010	3			<DL	2.17	15.15	22.17	40.24	1.62	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	81.35		
1010	4			<DL	2.59	16.46	23.37	41.46	0.53	<DL	<DL	<DL	0.01	<DL	<DL	84.41		
1010	5			<DL	4.02	15.74	24.31	38.83	0.69	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	83.58		
1010	6			0.01	3.25	15.99	24.03	40.37	0.42	<DL	0.04	<DL	<DL	0.01	<DL	84.13		
1010	7			0.03	3.40	15.92	23.94	40.27	0.36	0.02	<DL	0.01	<DL	<DL	<DL	83.96		
1010	8			<DL	3.14	15.97	24.04	40.97	0.34	<DL	<DL	<DL	<DL	0.01	<DL	84.47		
72-3	1043		1	<DL	8.62	15.29	25.77	32.62	1.15	0.02	<DL	0.01	<DL	<DL	<DL	83.47		
	1043		2	<DL	9.41	15.76	26.76	31.51	1.07	0.02	<DL	<DL	<DL	0.01	<DL	84.55		
	1043		3	0.01	8.87	14.79	23.22	30.97	0.80	0.05	<DL	0.01	0.02	0.01	<DL	78.74		
	1043		4	0.03	8.72	15.53	24.92	31.59	1.04	0.03	<DL	<DL	<DL	0.02	<DL	81.87		
	1043		5	0.02	10.54	16.06	25.99	30.05	1.05	0.04	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	83.75		
	1043		6	0.04	8.29	13.70	22.26	30.96	0.75	0.04	<DL	0.02	<DL	0.01	<DL	76.06		
	1043		7	0.03	8.82	14.45	27.15	33.36	0.75	0.03	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	84.60		
	1043		8	<DL	11.12	16.43	27.03	30.13	0.59	0.03	<DL	<DL	0.02	<DL	0.01	85.37		
	Chl-III		22-14	1096	1	0.01	15.52	17.09	27.60	23.41	1.05	<DL	0.11	0.02	<DL	0.01	<DL	84.81
				1096	2	0.01	16.40	17.65	28.94	23.15	0.99	<DL	0.20	0.02	<DL	0.04	0.01	87.40
1096		3		0.02	16.05	17.25	28.12	22.88	1.13	0.01	0.17	0.03	<DL	0.05	<DL	85.71		
1096		4		<DL	15.67	17.20	28.22	23.16	1.23	<DL	0.20	0.05	<DL	0.09	<DL	85.83		
1096		5		0.01	15.39	16.88	27.92	24.38	1.14	<DL	0.15	<DL	0.02	0.01	0.03	85.93		
1096		6		<DL	15.73	17.36	27.89	24.01	1.09	0.01	0.12	0.02	<DL	0.01	0.02	86.25		
1096		7		0.02	16.27	17.42	28.21	23.69	1.02	0.01	0.07	<DL	0.02	0.09	<DL	86.82		
23-3		1291		1	<DL	14.48	17.52	28.59	27.10	0.54	0.01	0.09	0.02	0.02	<DL	<DL	88.37	
		1291	2	0.04	13.42	16.98	27.24	27.47	0.45	0.07	0.07	0.01	0.02	<DL	0.01	85.78		
		1291	3	0.01	14.21	16.89	28.73	27.29	0.58	<DL	0.13	0.02	0.05	0.01	0.01	87.93		
		1291	4	0.01	13.93	16.63	28.43	26.93	0.55	0.06	0.10	<DL	0.01	0.01	<DL	86.66		
		1291	5	<DL	13.03	16.65	28.42	27.88	0.63	0.03	0.14	0.10	0.03	<DL	0.02	86.91		
		1291	6	<DL	14.01	16.44	29.21	26.52	0.59	0.04	0.18	0.17	0.01	0.03	<DL	87.20		
		1291	7	<DL	13.93	16.42	29.08	26.79	0.62	<DL	0.19	0.12	0.02	<DL	0.01	87.17		
		1291	8	<DL	14.17	16.78	29.81	27.07	0.62	0.04	0.21	0.14	<DL	<DL	<DL	88.84		
		25-6	1318	4	0.04	11.29	15.26	28.00	29.28	1.73	<DL	0.27	0.13	0.02	<DL	<DL	86.03	
			1318	5	0.03	11.20	14.91	27.86	29.29	1.56	0.05	0.36	0.07	<DL	<DL	0.03	85.33	
1318			6	<DL	11.49	15.13	28.60	28.92	1.64	<DL	0.31	0.15	<DL	0.01	<DL	86.23		
1318	7		0.04	11.20	15.19	28.29	29.42	1.67	<DL	0.34	0.07	<DL	0.01	0.01	86.23			
1318	9		0.02	10.80	14.17	27.21	29.26	1.41	<DL	0.42	0.06	0.01	<DL	0.03	83.38			

注：“&lt;DL” 低于检测限。

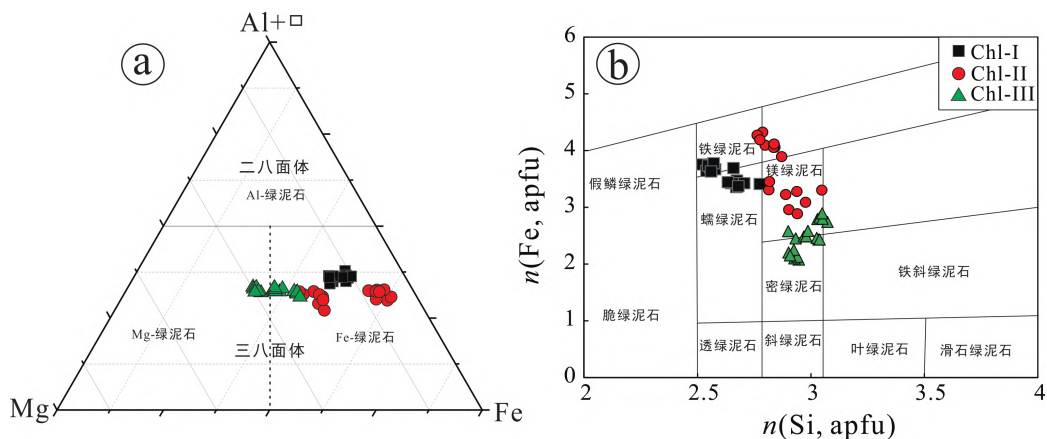


图 4 都龙矿区绿泥石分类图解: (a) (Al+□)-Mg-Fe (引自<sup>[25]</sup>); (b) Si - Fe (a.p.f.u) (引自<sup>[26]</sup>)  
 Fig. 4. The classification diagrams for chlorites of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit: (a) (Al+□)-Mg-Fe; (b) Si vs. Fe (a.p.f.u).

低氧化低 pH 条件下容易形成富镁绿泥石, 而还原环境更有利于形成富铁绿泥石化。都龙矿区绿泥石主要为富铁种属的三八面体的铁绿泥石、镁绿泥石、蠕绿泥石以及密绿泥石, 暗示其形成于较还原的环境, 且从早期到晚期, 具有向氧化环境演化趋势。

值得注意的是, 都龙矿区 3 类绿泥石中 Mg 和 Fe 具有很好的负相关性 (图 5a), 两者相关系数高达 -0.96, 表明在绿泥石八面体位置  $Mg^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  相互替代是重要的离子替代机制, 这与前人研究结果一致<sup>[27]</sup>。此外, 在绿泥石

晶格中, 由于 Si 和  $Al^{IV}$  占据四面体位置,  $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Al^{VI}$  占据八面体位置<sup>[8]</sup>因而, 对于绿泥石矿物, Tschermark 替代机制:  $Si + (Mg^{2+}, Fe^{2+}) \leftrightarrow Al^{IV} + Al^{VI}$  是重要的元素替代机制<sup>[8,28]</sup>。都龙矿区的 3 种绿泥石,  $(Si+Fe+Mg) - Al_{(总)}$  具有良好的线性关系 (相关系数为 -0.74) (图 5b), Si 与 Al (相关系数为 -1.0) (图 5c)、Fe+Mg 与 Al (相关系数为 -0.53) (图 5d) 也具有好的负相关性, 暗示 Tschermark 替代也是都龙矿区绿泥石矿物重要的元素替代机制。

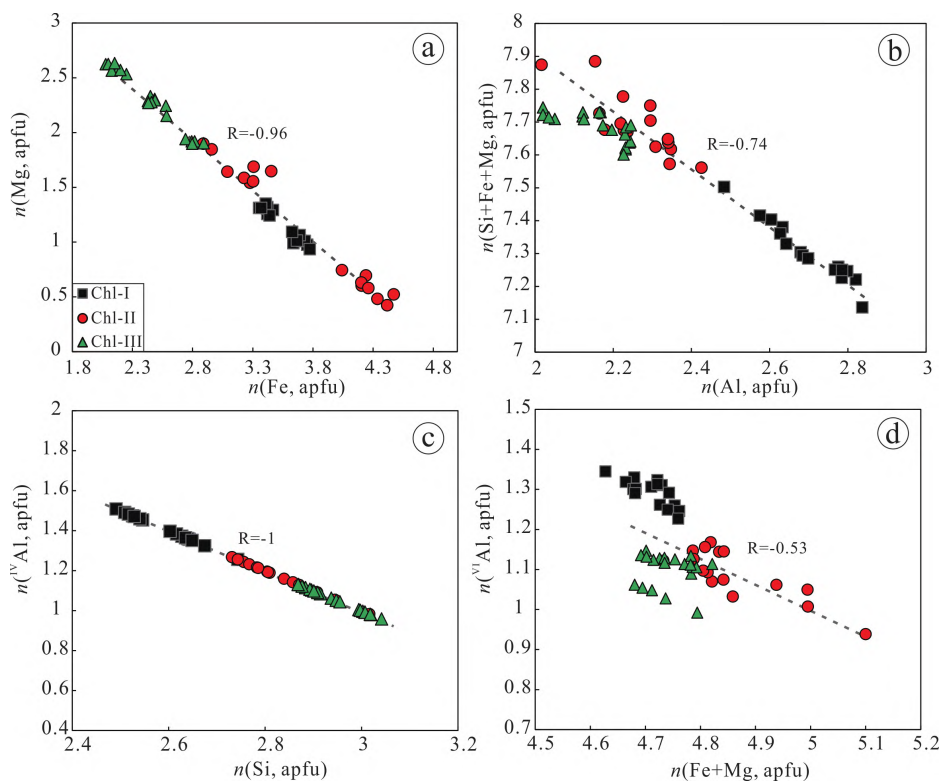


图 5 都龙矿区 3 种类型绿泥石 (a) Mg-Fe、(b) (Si+Fe+Mg)-Al、(c)  $Si^{IV}Al$ 、(d)  $Fe+Mg^{VI}Al$  散点图  
 Fig. 5. Binary plots of (a) Mg vs. Fe, (b) (Si+Fe+Mg) vs. Al, (c) Si vs.  $Al^{IV}$ , (d) Fe+Mg vs.  $Al^{VI}$  for three types of chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit.

## 4.2 绿泥石地质温度计

过去几十年来,前人建立了多种类型的绿泥石地质温度计<sup>[27,29]</sup>。然而,不同成因类型的绿泥石,其适用的温度计选择不同。廖震与刘仕玉曾对都龙矿区绿泥石温度计合理选择进行粗略讨论<sup>[20-21]</sup>,采取多数学者认可的绿泥石地质温度计进行温度计算<sup>[30-31]</sup>。本文采取与之一致的绿泥石温度计进行温度计算以便于对比验证,即 Battaglia<sup>[30]</sup>和 Nieto<sup>[31]</sup>提出的拟合绿泥石面网间距与形成温度关系的关系式:

$$d_{001}/0.1 \text{ nm} = 14.379 - 0.001t/^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$d_{001}/0.1 \text{ nm} = 14.339 - 0.1155n(\text{Al}^{+3}) - 0.0201n(\text{Fe}^{2+}) \quad (2)$$

Nieto<sup>[31]</sup>进行修正后不需要 XRD 数据,因而被大多数研究者接受,3 种类型绿泥石温度计算结果见表 2。绿泥石形成温度在 203~289 °C,与廖震(231~304 °C)<sup>[20]</sup>、刘仕玉(209~277 °C)<sup>[21]</sup>绿泥石温度计算结果基本一致,均指示都龙矿区成矿温度属于中低温。本文讨论的 3 种类型绿泥石均来自 F<sub>1</sub> 断裂带附近的不同深度位置,根据绿泥石产出位置与矿相学特征,类似于刘仕玉报道的两类绿泥石中的 I 型绿泥石,其形成主要与第 2 期岩体岩浆侵入活动有关<sup>[21]</sup>。考虑到矿区隐伏岩体至北向南倾伏,根据前人所获得的隐伏岩体顶板的数据<sup>[32]</sup>与绿泥石标高数据拟合,得到绿泥石与岩体的距离(表 2、表 3)。绿泥石采样位置与温度计算结果的协变关系如图 6 所示,随着绿泥石采样位置升高,其温度逐渐降低,因而,本文讨论的 F<sub>1</sub> 断裂带附近的绿泥石均为与深部隐伏岩体岩浆热液活动密切相关的热液绿泥石。深部隐伏岩体侵位时,出溶的岩浆热液流体沿 F<sub>1</sub> 断裂向上运移,在不同的成矿阶段不同深度位置先后形成了 Chl-I(矽卡岩阶段)→Chl-II(石英硫化物阶段)→Chl-III(碳酸盐)3 种类型的绿泥石。

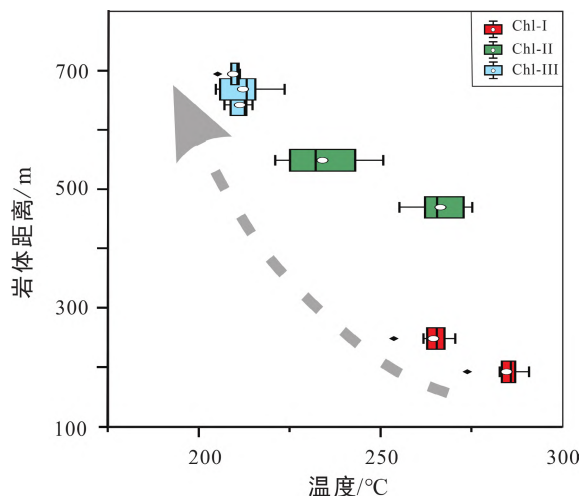


图 6 绿泥石温度-岩体距离关系图

Fig. 6. The plot of temperatures for chlorites versus distances of chlorites away from the granite body.

## 4.3 不同空间位置绿泥石微量元素特征及其勘探意义

近年来研究发现在斑岩铜矿系统中,热液蚀变矿物的化学组成能够反映成矿流体的物理化学特征(例如绿泥石、绿帘石以及云母),可作为热液中心的重要指示<sup>[1,4,11-12]</sup>。在一些古生代的斑岩铜矿床中,如中国西北部的延东以及土屋矿床,延东矿床绿泥石中 Ti、V、Zn、As、Sc、Sn、Au、Cu 含量向热液中心方向增加<sup>[11]</sup>,而土屋矿床绿泥石的载体元素组合包括 Ti、V、Sc、Ga、Li、Sr、Mn 和 Zn,这些元素均随着远离热液中心呈现规律性变化<sup>[12]</sup>。Wilkinson 等人<sup>[4]</sup>提出在印度尼西亚 Batu Hijau 斑岩矿床,绿泥石微量元素在斑岩系统的分布受与岩体距离/温度不同控制,Zn、Mn、Fe、Co、Eu 和 Li 等元素易于进入绿泥石晶格,相对其他微量元素更容易受到流体向外迁移过程的影响,矿化斑岩周围大量的贵金属和贱金属的发现支持了这一假说<sup>[2]</sup>。可见,绿泥石中 Ti、Sc、V、Mn、Zn、Ga、Li 和 Sr 微量元素组成主要受其形成温度的控制,而 B、K、Ca、Co、Ni、Rb、Cs 以及 Ba 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<sup>[4,11]</sup>。

本次研究发现,都龙矿区 3 种类型绿泥石中部分微量元素组成随其深度增加呈现规律性变化,其中随着距离岩体距离的增加,Ca、Mn 和 Sr 含量逐渐升高,而 Sc、Ti 和 Ga 含量逐渐降低(图 7),该变化趋势与国内外其他岩浆热液矿床的研究结果<sup>[4,11-12,14]</sup>一致。随着隐伏岩体距离的增加,绿泥石中 Ca、Mn 和 Sr 元素含量增加可能与热液流体温度降低有关,为成矿流体与围岩水岩反应作用的结果;而 Ti、



表 2 都龙矿区绿泥石结构式及特征值计算 (以 14 个 O 原子为基准)

Table 2. Estimated structural formulae and calculated characteristic values of chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit (based on 14 oxygen atoms)

类型	样品号	岩体距离/m	测点号	Na	Mg	Al	Si	Fe	Mn	Ti	Ca	K	Cr	Ni	P	<sup>IV</sup> Al	<sup>VI</sup> Al	<i>d</i> <sub>001</sub> /nm	<i>t</i> /°C	
	9-8-11	191	1	0.02	0.98	2.82	2.49	3.75	0.01	0.01	--	-	-	-	-	1.51	1.31	1.409	289.65	
			2	-	0.99	2.84	2.51	3.64	0.02	0.02	0.02	-	-	-	0.01	1.49	1.35	1.409	285.28	
			3	-	1.01	2.80	2.53	3.71	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	1.47	1.32	1.409	284.89
			4	0.01	1.01	2.78	2.52	3.73	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	1.48	1.29	1.409	286.30
			5	-	1.06	2.63	2.63	3.69	0.02	-	0.01	-	-	-	-	-	1.37	1.26	1.411	272.63
			6	0.01	1.01	2.78	2.55	3.67	0.02	-	-	-	-	-	-	-	1.45	1.33	1.410	281.55
			7	-	0.94	2.77	2.54	3.77	0.02	-	0.01	-	-	-	-	0.01	1.46	1.31	1.409	284.40
			8	0.01	1.09	2.78	2.53	3.63	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	1.47	1.31	1.410	282.83
Chl-I	9-9-2	248	1	0.01	1.29	2.60	2.64	3.47	0.01	-	-	0.03	-	-	-	1.36	1.25	1.411	266.46	
			2	-	1.31	2.68	2.64	3.35	0.02	-	-	0.02	-	-	-	1.36	1.32	1.411	264.46	
			3	-	1.26	2.68	2.62	3.42	0.02	0.01	-	0.02	-	-	0.01	1.38	1.30	1.411	268.50	
			4	-	1.31	2.63	2.64	3.42	0.02	0.01	-	0.04	-	-	-	1.36	1.26	1.411	266.30	
			5	0.01	1.32	2.57	2.68	3.42	0.02	-	0.01	0.01	-	-	-	1.32	1.25	1.412	261.74	
			6	0.01	1.24	2.70	2.60	3.44	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	-	1.40	1.30	1.411	270.44	
			7	0.01	1.35	2.48	2.74	3.41	0.01	-	-	0.02	-	-	-	1.26	1.23	1.413	253.58	
			8	-	1.31	2.64	2.65	3.37	0.02	0.01	-	0.02	-	-	-	1.35	1.29	1.412	263.76	
Chl-II	122	470	1	0.02	0.52	2.29	2.76	4.47	0.04	-	-	-	-	-	-	1.24	1.05	1.411	273.56	
			2	0.01	0.70	2.29	2.77	4.24	0.08	-	-	-	-	-	-	1.23	1.06	1.411	267.64	
			4	-	0.42	2.34	2.73	4.42	0.18	-	-	-	-	-	-	1.27	1.07	1.410	275.30	
			5	-	0.48	2.43	2.74	4.34	0.06	-	-	-	-	-	-	1.26	1.17	1.411	272.30	
			6	-	0.75	2.31	2.84	4.04	0.07	-	-	-	-	-	-	1.16	1.15	1.412	255.24	
			7	-	0.60	2.35	2.81	4.20	0.04	-	0.01	-	-	-	-	1.19	1.16	1.412	261.99	
			8	0.01	0.63	2.34	2.80	4.20	0.04	-	-	-	-	-	-	1.20	1.14	1.412	262.55	
			9	-	0.58	2.34	2.81	4.26	0.04	-	-	-	-	-	-	1.19	1.15	1.412	263.52	
	72-3	550	1	-	1.54	2.16	2.91	3.28	0.12	-	-	-	-	-	-	1.09	1.07	1.415	232.21	
			2	-	1.64	2.18	2.94	3.09	0.11	-	-	-	-	-	-	1.06	1.12	1.416	223.97	
			3	-	1.69	2.22	2.78	3.31	0.09	-	-	-	-	-	-	1.22	1.01	1.413	247.05	
			4	0.01	1.59	2.24	2.86	3.23	0.11	-	-	-	-	-	-	1.14	1.09	1.414	236.80	
			5	-	1.85	2.23	2.87	2.96	0.11	-	-	-	-	-	-	1.13	1.10	1.415	229.86	
			6	0.01	1.65	2.15	2.79	3.45	0.08	-	-	-	-	-	-	1.21	0.94	1.413	249.66	
			7	0.01	1.56	2.02	3.02	3.30	0.08	-	-	-	-	-	-	0.98	1.03	1.416	219.98	
			8	-	1.90	2.22	2.91	2.89	0.06	-	-	-	-	-	-	1.09	1.13	1.415	224.13	
Chl-III	22-14	650	1	-	2.57	2.24	2.88	2.18	0.10	-	0.01	-	-	-	-	1.12	1.13	1.417	212.66	
			2	-	2.62	2.23	2.92	2.08	0.09	-	0.02	-	-	-	-	1.08	1.15	1.417	207.04	
			3	-	2.63	2.23	2.90	2.10	0.10	-	0.02	-	-	-	-	1.10	1.13	1.417	209.67	
			4	-	2.56	2.23	2.91	2.13	0.11	-	0.02	0.01	-	0.01	-	1.09	1.14	1.417	208.75	
			5	-	2.53	2.20	2.89	2.25	0.11	-	0.02	-	-	-	-	1.11	1.09	1.417	213.07	
			6	-	2.57	2.24	2.87	2.20	0.10	-	0.01	-	-	-	-	1.13	1.11	1.416	214.74	
			7	-	2.63	2.23	2.88	2.15	0.09	-	0.01	-	-	0.01	-	1.12	1.11	1.417	212.98	
			8	-	2.63	2.23	2.88	2.15	0.09	-	0.01	-	-	-	-	1.10	1.13	1.416	216.11	
	23-3	680	1	-	2.33	2.23	2.90	2.45	0.05	-	0.01	-	-	-	-	1.10	1.13	1.416	216.11	
			2	0.01	2.24	2.24	2.87	2.58	0.04	0.01	0.01	-	-	-	-	1.13	1.11	1.416	222.45	
			3	-	2.31	2.17	2.94	2.49	0.05	-	0.01	-	-	-	-	1.06	1.11	1.417	212.68	
			4	-	2.29	2.16	2.95	2.49	0.05	0.01	0.01	-	-	-	-	1.05	1.11	1.417	211.53	
			5	-	2.15	2.17	2.96	2.58	0.06	-	0.02	0.01	-	-	-	1.04	1.13	1.417	212.55	
			6	-	2.29	2.12	3.00	2.43	0.05	-	0.02	0.02	-	-	-	1.00	1.12	1.418	203.98	
			7	-	2.28	2.12	2.99	2.46	0.06	-	0.02	0.02	-	-	-	1.01	1.12	1.417	205.53	
			8	-	2.27	2.13	3.01	2.43	0.06	-	0.02	0.02	-	-	-	0.99	1.13	1.418	203.58	
	25-6	688	4	0.01	1.92	2.05	3.00	2.79	0.17	-	0.03	0.02	-	-	-	1.00	1.05	1.417	211.88	
			5	0.01	1.92	2.02	3.01	2.82	0.15	-	0.04	0.01	-	-	-	0.99	1.03	1.417	211.24	
			6	-	1.94	2.02	3.04	2.74	0.16	-	0.04	0.02	-	-	-	0.96	1.06	1.417	205.76	
			7	0.01	1.90	2.04	3.02	2.80	0.16	-	0.04	0.01	-	-	-	0.98	1.05	1.417	209.48	
			8	-	1.90	1.97	3.02	2.89	0.14	-	0.05	0.01	-	-	-	0.98	0.99	1.417	211.51	

注: “-” 未检出数据.

表 3 都龙矿区绿泥石 LA-ICPMS 微量元素组成 ( $w_p/10^{-6}$ )

Table 3. Trace element compositions of chlorites from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

类型	样品号	岩体距离/m	Li	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
ChI-I	8-11-1	191	252	21635	93161	176748	53.5	46.6	161	11.5	239	75.9	12.3	7202
	8-11-2	191	243	20915	83571	202275	91.6	151	366	13.3	279	76.3	14.0	6548
	8-11-3	191	397	29737	104200	124641	72.0	34.1	54.8	16.4	263	74.7	14.4	6931
	8-11-4	191	284	26519	108646	128311	86.9	98.1	146	11.6	273	86.0	29.1	7987
	8-11-5	191	276	24227	79857	208740	82.1	33.0	292	19.2	245	123	187	4773
	8-11-6	191	256	19355	53105	285840	81.1	14.9	749	12.9	7461	22.0	4.68	2579
	8-11-7	191	216	33637	103027	131955	109	96.7	223	15.8	309	77.7	21.2	5899
	8-11-8	191	260	37034	113285	130839	71.1	216	771	21.6	449	95.0	34.1	6702
	9-2-1	248	492	53690	107614	125308	107	1534	141	3.71	280	102	1.76	6269
	9-2-2	248	516	52786	110897	119528	58.6	1175	8.66	3.19	264	108	1.74	6765
	9-2-3	248	481	54569	110269	117620	77.8	1147	111	3.50	252	108	1.76	6919
	9-2-4	248	482	53176	111452	117797	50.6	1828	70.7	3.62	264	112	1.14	6971
	9-2-5	248	460	52551	109413	121581	57.1	2191	45.9	3.35	275	101	1.45	6417
	9-2-6	248	512	56319	109759	118385	62.9	1420	226	3.70	250	109	2.00	6688
	9-2-7	248	469	55280	109490	121752	74.1	1506	69.5	3.19	290	104	2.94	6368
	9-2-8	248	416	51694	103554	142897	57.0	1660	120	3.05	338	96.0	2.94	5907
ChI-II	122-1	470	777	22670	119271	116505	62.0	318	91.7	1.78	138	4.69	-	10412
	122-2	470	706	23420	115381	114110	52.7	251	63.4	1.90	124	5.24	0.47	8638
	122-3	470	740	20364	114718	118261	87.7	238	61.5	1.65	138	3.60	0.11	9850
	122-4	470	741	22836	119287	112191	81.4	156	43.7	1.66	181	5.07	3.02	9174
	122-5	470	715	21133	117806	115072	86.6	812	131	1.74	128	6.24	-	9752
	122-6	470	614	22312	112545	116090	65.6	121	57.4	2.32	155	4.64	0.87	5346
	122-7	470	594	22457	120703	111765	73.2	124	109	1.98	131	5.35	1.74	6843
	122-8	470	667	24354	115741	114846	75.1	213	78.2	1.91	138	6.49	1.29	7476
	72-1	550	424	47106	120960	115004	76.1	22.1	418	6.11	371	53.4	10.7	8122
	72-2	550	376	48465	117046	116681	50.8	46.7	494	11.2	346	65.5	2.76	11561
	72-3	550	418	85964	113954	123430	133	311	24.7	7.76	423	74.9	8.11	8553
	72-4	550	401	79035	114790	121458	91.2	237	151	9.98	431	86.1	7.35	8115
	72-5	550	408	79428	115135	119935	64.7	214	45.8	9.13	344	72.9	9.43	7905
	72-6	550	380	49823	117657	117298	88.9	117	103	9.68	348	64.7	5.26	10715
	72-7	550	394	89350	115957	121682	89.4	237	127	6.33	440	64.2	7.95	11311
	ChI-III	72-8	550	260	57049	95894	127024	58.9	38.1	365	4.44	196	10.4	0.33
22-14-1		650	360	120774	99058	134307	47.1	314	1037	2.42	83.4	89.6	0.27	12747
22-14-2		650	340	122582	98598	133535	56.5	256	1122	2.54	84.3	85.0	0.26	12194
22-14-3		650	374	122285	98861	135141	78.9	256	1383	2.19	80.0	88.0	0.87	12796
22-14-4		650	374	121302	99606	132447	88.6	272	1336	2.47	78.0	91.9	1.02	13306
22-14-5		650	375	121441	98979	133385	41.7	299	1178	2.80	83.6	90.7	0.54	12874
22-14-6		650	383	122543	97730	133602	58.3	299	1201	2.62	85.3	90.4	1.07	12877
22-14-7		650	357	122213	98480	132337	67.8	280	1447	2.10	78.6	85.6	0.12	12878
22-14-8		650	353	122164	97855	133810	67.0	265	1206	2.11	87.9	87.2	0.01	12304
23-3-1		680	371	113204	91202	142178	72.1	202	1640	9.96	181	94.2	84.2	5687
23-3-2		680	381	106732	96086	134480	51.3	95.8	387	9.11	203	103	110	6168
23-3-3		680	346	104899	96799	134497	67.1	76.2	299	9.19	177	107	145	6005
23-3-4		680	368	106622	94688	133536	1470	114	3203	8.47	197	98.4	229	6106
23-3-5		680	360	102367	92152	140147	77.9	103	543	8.38	351	92.6	72.1	6330
23-3-6		680	359	106179	92644	140359	120	110	470	8.49	245	100	152	5886
23-3-7		680	333	106423	94443	137399	75.3	171	564	8.78	167	96.7	149	6080
23-3-8		680	314	108300	95743	133149	51.7	234	693	9.57	176	93.1	163	6296
25-6-1		688	148	88382	88211	134134	43.0	956	3141	0.99	28.5	58.8	14.9	15306
25-6-2		688	142	90978	87417	135048	58.4	978	3704	0.94	42.2	60.4	14.4	15199
25-6-3		688	148	89492	88388	133007	64.9	925	3418	0.76	35.6	59.0	14.1	15303
25-6-4		688	177	88877	89176	133425	51.6	1385	4261	0.83	48.0	57.2	10.1	16511
25-6-5	688	153	89036	88530	131707	56.2	936	3806	0.84	34.9	59.6	13.2	15517	
25-6-6	688	175	89951	86027	136111	85.5	1115	3682	0.96	48.6	54.3	6.95	16075	
25-6-7	688	176	91945	85340	136863	60.7	1228	4333	1.30	52.0	65.8	9.55	15006	

续表 3

类型	样品号	岩体距离/m	Fe	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Cs	
ChI-I	8-11-1	191	302546	3.84	2.44	329	44.4	19.2	2.20	0.75	0.88	0.58	0.18	201	7.67	
	8-11-2	191	275649	2.99	1.04	291	45.6	19.0	6.50	2.18	1.71	2.72	0.43	495	15.1	
	8-11-3	191	361275	13.4	16.0	204	82.7	11.7	1.28	1.84	0.97	0.39	0.06	269	9.34	
	8-11-4	191	352030	4.95	2.62	367	54.8	22.0	5.10	0.78	0.78	0.25	0.18	45.7	9.83	
	8-11-5	191	268270	27.5	20.8	200	66.2	11.0	1.07	3.59	6.99	0.37	0.05	177	13.4	
	8-11-6	191	172922	3.02	4.02	39.0	49.7	3.91	0.30	1.30	57.1	8.41	22.9	1609	3.24	
	8-11-7	191	347208	3.46	3.21	354	126	15.4	4.68	1.80	1.27	0.06	0.02	30.7	7.19	
	8-11-8	191	327280	5.45	3.38	488	61.1	24.2	9.41	3.36	16.7	0.06	0.10	35.3	4.68	
	9-2-1	248	323802	10.5	102	646	39.7	15.8	80.2	0.46	0.21	0.10	0.07	15.4	52.6	
	9-2-2	248	329681	9.79	104	664	42.3	15.1	59.6	0.43	0.16	0.10	0.10	12.9	37.9	
	9-2-3	248	331226	9.14	108	684	41.7	14.8	57.3	0.38	0.10	0.12	0.11	12.7	34.7	
	9-2-4	248	330366	8.89	103	680	40.4	11.9	92.2	0.26	0.07	0.15	0.11	11.1	49.1	
	9-2-5	248	328162	8.83	97.0	687	39.3	12.5	109	0.40	0.05	0.17	0.11	11.5	62.0	
	9-2-6	248	328307	8.87	111	688	41.7	12.5	69.7	0.41	0.09	0.19	0.08	14.2	41.1	
	9-2-7	248	324993	10.7	97.8	630	38.0	13.2	79.9	0.80	0.35	0.10	0.10	14.0	53.3	
	9-2-8	248	304010	10.4	87.5	599	37.7	14.4	91.5	0.85	0.54	0.18	0.11	18.3	64.2	
ChI-II	122-1	470	357767	14.7	6.59	377	180	17.9	11.9	0.74	0.23	0.01	0.09	23.9	6.47	
	122-2	470	368318	10.9	5.48	308	162	16.8	8.74	1.62	0.50	0.03	0.06	50.4	5.25	
	122-3	470	365098	10.5	3.75	281	182	20.4	7.65	0.93	0.28	0.03	0.03	46.5	4.43	
	122-4	470	365918	15.5	5.25	388	176	20.0	7.09	0.90	0.26	0.03	0.11	18.5	15.2	
	122-5	470	364397	14.0	5.56	332	169	19.3	28.4	1.03	0.19	0.01	0.09	24.0	7.75	
	122-6	470	374052	10.1	4.02	236	131	11.3	4.58	1.73	0.41	0.06	0.04	94.5	5.20	
	122-7	470	367559	17.4	6.55	434	157	18.2	6.20	1.51	0.66	0.04	0.15	24.9	18.4	
	122-8	470	366563	11.2	5.55	338	150	13.5	7.31	1.64	0.46	0.06	0.06	66.1	4.08	
	72-1	550	329196	10.7	87.4	543	48.6	18.0	0.60	1.00	0.11	0.08	0.38	15.0	1.69	
	72-2	550	327219	9.98	54.5	485	45.8	12.0	1.74	0.70	0.06	0.12	0.05	7.85	2.71	
	72-3	550	276301	18.0	70.1	485	40.6	9.37	12.0	0.98	0.18	0.04	0.03	13.1	11.2	
	72-4	550	287441	17.8	73.7	509	43.0	8.96	9.88	0.78	0.24	0.09	0.10	17.0	10.2	
	72-5	550	289432	18.0	75.5	508	41.2	9.86	9.10	0.74	0.31	0.05	0.02	11.0	10.5	
	72-6	550	324714	10.3	58.0	515	43.1	13.5	4.27	0.45	0.08	0.12	0.05	6.93	4.35	
	72-7	550	269398	16.1	61.7	477	36.5	8.58	9.14	0.78	0.16	0.10	0.20	7.95	8.78	
	ChI-III	72-8	550	335730	2.76	29.5	709	41.2	6.22	2.06	4.29	1.88	0.27	0.05	283	24.8
		22-14-1	650	230092	60.0	377	1650	53.1	18.5	5.92	9.67	0.74	0.15	-	16.1	18.3
22-14-2		650	230338	60.3	390	1565	52.5	17.8	5.25	9.39	0.63	0.13	0.03	14.1	14.5	
22-14-3		650	226818	57.0	362	1534	50.8	17.8	4.85	10.8	0.77	0.18	0.01	13.2	15.3	
22-14-4		650	230835	52.7	361	1590	50.9	17.2	5.69	10.6	0.81	0.17	0.02	16.7	17.4	
22-14-5		650	230619	49.2	377	1640	51.1	16.3	6.00	8.41	0.44	0.21	-	18.5	19.6	
22-14-6		650	230620	49.4	371	1620	50.7	17.2	5.77	8.58	0.49	0.12	0.02	19.0	19.8	
22-14-7		650	231770	66.2	366	1661	51.1	17.5	4.51	11.8	1.24	0.10	0.02	10.3	14.5	
22-14-8		650	231183	66.4	375	1639	50.8	17.4	4.32	8.29	0.84	0.08	2.83	10.1	13.9	
23-3-1		680	245769	1.19	4.83	320	39.5	4.82	5.08	11.3	1.49	0.07	-	112	16.9	
23-3-2		680	260407	0.51	2.38	214	42.0	5.37	3.03	3.83	14.8	1.87	0.01	135	13.9	
23-3-3		680	262009	0.61	2.03	237	43.6	3.95	4.01	2.67	0.71	0.03	-	146	18.6	
23-3-4		680	258509	0.62	3.20	326	39.5	4.54	3.52	7.68	2.07	8.79	0.01	115	14.7	
23-3-5		680	262066	0.28	1.06	132	45.4	5.82	4.31	3.85	1.40	2.14	0.02	101	16.7	
23-3-6		680	256638	0.33	1.24	130	46.1	4.67	5.53	4.12	0.60	0.06	0.36	162	16.1	
23-3-7		680	258445	0.24	1.25	136	47.2	5.99	13.1	3.81	0.57	0.11	-	121	26.0	
23-3-8		680	260761	0.20	1.20	134	43.3	5.42	20.5	4.75	0.76	0.12	0.02	98.1	32.2	
25-6-1		688	283126	22.1	65.7	257	37.7	11.9	100	68.3	0.17	0.05	0.03	22.1	276	
25-6-2		688	278858	22.4	68.0	265	36.7	10.8	96.1	71.2	0.35	0.23	0.12	55.8	261	
25-6-3		688	282707	21.8	68.9	365	38.4	10.9	92.2	71.4	0.17	0.24	0.06	42.7	245	
25-6-4		688	279294	22.2	54.9	315	35.9	13.4	133	68.7	0.35	0.24	0.07	53.2	253	
25-6-5		688	284507	21.5	81.5	398	36.9	11.9	90.9	88.9	0.16	0.83	0.05	53.6	204	
25-6-6		688	279322	20.6	57.0	267	36.9	12.1	103	77.4	0.36	0.09	0.03	93.6	201	
25-6-7		688	276489	21.0	53.3	277	33.5	12.8	112	83.2	0.61	0.49	0.07	124	237	

注：“-” 低于检出限。

Sc、Ga 等元素主要受热液流体温度控制,随着热液流体向外运移,成矿温度逐渐降低,致使这些元素在绿泥石中含量随之降低。除上述微量元素外, Li、K、Co、Ni 等元素并没有呈现出前人在斑岩系统发现的对热液中心的指示效应,这可能与以下两方面原因有关: 1) 都龙矿区赋矿围岩不同; 2) 本次分析的绿泥石样品的分布范围以及样品数有限。但总体而言,在都龙矿区,随着远离成矿岩体,绿泥石化学组成具有一定的规律性,一些特征元素如 Ca、Mn、Sr、Sc、Ti、Ga 等含量的高低可指示其据岩体的远近以及热液流体的运移方向,这一新发现对深入研究绿泥石微量元素在矿区空间分布和对找矿勘查工作具有指导意义。

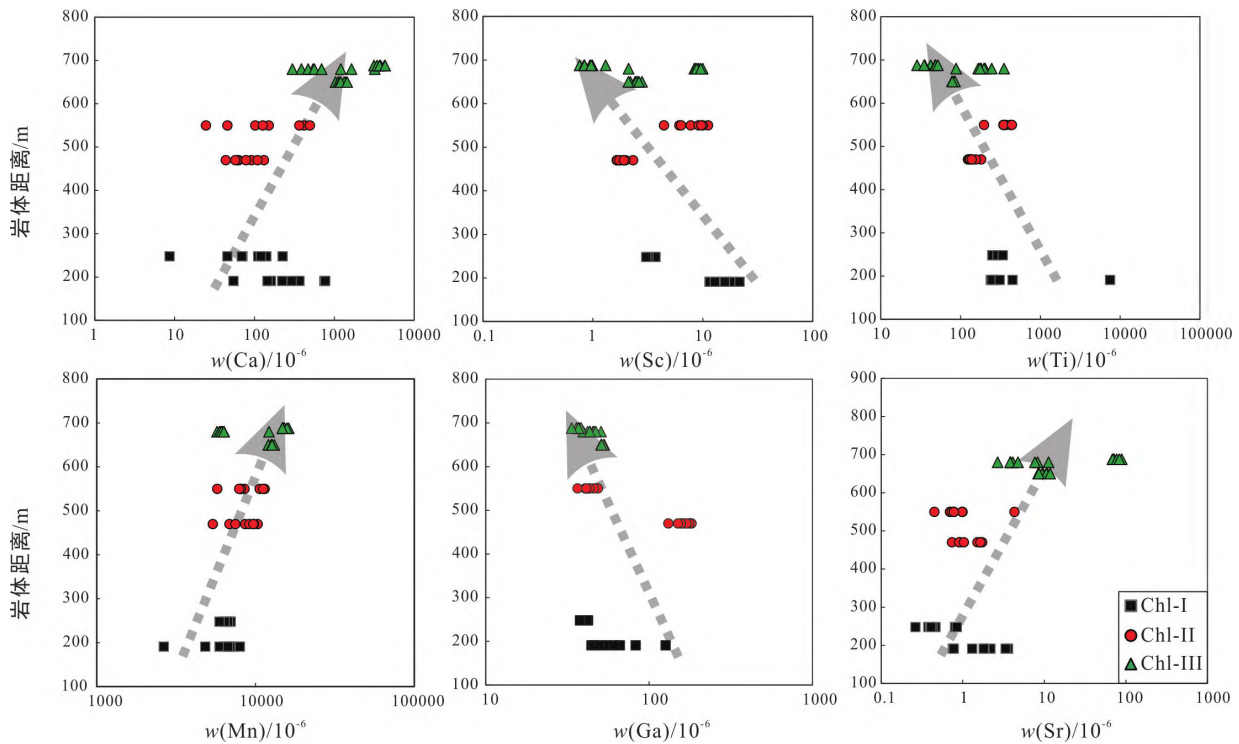


图 7 绿泥石微量元素组成与其空间位置关系图解

Fig. 7. Diagrams of relationships between trace element contents of chlorites and spatial positions for distributed chlorites.

## 5 结 论

对都龙锡锌多金属矿区铜街—曼家寨矿段中部  $F_1$  断裂附近不同深度的 7 件绿泥石样品进行了电子探针主量元素以及 LA-ICPMS 微量元素研究, 获得以下认识:

1) 绿泥石根据矿物矿石类型不同可分为 3 类, 垂向上从下至上具有从 Chl-I $\rightarrow$ Chl-II $\rightarrow$ Chl-III 分带的特征。电子探针结果表明 3 类绿泥石均为三八面体结构富铁-镁的铁绿泥石、镁绿泥石、蠕绿泥石以及密绿泥石, 暗示其形成于较还原的环境。 $Mg^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  替代以及 Tschermak 替代( $Si + (Mg^{2+}, Fe^{2+}) \leftrightarrow Al^{IV} + Al^{VI}$ ) 为主量元素的替代机制。

2) 3 类绿泥石地质温度计计算结果在 203~289  $^{\circ}C$ , 表明成矿作用发生在中低温环境, 3 类绿泥石温度从 Chl-I 至 Chl-III 温度逐渐降低, 暗示 3 种类型绿泥石可能代表了岩浆热液成矿过程不同阶段的产物。

3) 3 种类型绿泥石中, Ca、Mn、Sr 随着远离隐伏岩体含量逐渐升高, 而 Sc、Ti、Ga 随着远离隐伏岩体含量逐渐降低, 这一变化趋势主要受控与其形成温度以及水岩反应控制。这些特征元素含量可指示其据岩体的远近以及热液流体的运移方向, 对深入研究绿泥石微量元素在矿区空间上的分布规律和找矿勘查工作具有指导意义。



## 参考文献:

- [1] Cooke D R, Agnew P, Hollings P, et al. Recent advances in the application of mineral chemistry to exploration for porphyry copper-gold-molybdenum deposits: detecting the geochemical fingerprints and footprints of hypogene mineralization and alteration[J/OL]. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, 2020, <https://doi.org/10.1144/geochem2019-039>, 2020-02-11.
- [2] 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, fertility assessments[J]. *Economic Geology*, 2014, 18: 127-152.
- [3] Chang Z S, Hedenquist J W, White N C, et al. Exploration tools for linked porphyry, epithermal deposits: example from the Mankayan intrusion-centered Cu-Au District, Luzon, Philippines[J]. *Economic Geology*, 2011, 106: 1365-1398.
- [4] Wilkinson J J, Chang Z S, 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.
- [5] Mao M, Rukhlov A S, Rowins S M, et al. Apatite trace element compositions: a robust new tool for mineral exploration[J]. *Economic Geology*, 2016, 111: 1187-1222.
- [6] Martinez-Serrano R G and Dubois M. Chemical variations in chlorite at the Los Humeros geothermal system, Mexico[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1998, 46(6): 615-628.
- [7] Inoue A. Formation of clay minerals in hydrothermal environments[A]. Velde B. *Origin and Mineralogy of Clays*[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1995: 268-329.
- [8] Cathelineau M. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature[J]. *Clay Minerals*, 1988, 23(4): 471-485.
- [9] Kranidiotis P and MacLean W H. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Economic Geology*, 1987, 82(7): 1898-1991.
- [10] Jowett C. Fitting Iron and Magnesium into the Hydrothermal Chlorite Geothermometer[C]/Geological Association of Canada + Mac + Seg Joint Meeting, 1991: A62.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Huang J H, Chen H Y, Han J S, et al. Alteration zonation and short wavelength infrared (SWIR) characteristics of the Honghai VMS Cu-Zn deposit, Eastern Tianshan, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 100: 263-279.
- [14] 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/OL]. *Ore Geology Reviews*, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103531>.
- [15] 陶志华, 苏航, 韦文彪, 等. 滇东南都龙矿区南北向断裂构造演化与控矿[J]. *矿物学报*, 2016, 36(4): 497-502.
- [16] 刘玉平, 李朝阳, 谷团, 等. 都龙锡锌多金属矿床成矿物质来源的同位素示踪[J]. *地质地球化学*, 2000, 28(4): 75-82.
- [17] 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 等. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩一成矿事件[J]. *岩石学报*, 2007, 23(5): 967-976.
- [18] 蓝江波, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南燕山晚期老君山花岗岩的地球化学特征与年龄谱系[J]. *矿物学报*, 2016, 36(4): 441-454.
- [19] 叶霖, 鲍谈, 刘玉平, 等. 云南都龙锡锌多金属矿床成矿阶段与成矿流体[J]. *矿物学报*, 2016, 36(4): 503-509.
- [20] 廖震, 刘玉平, 李朝阳, 等. 都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义[J]. *矿床地质*, 2010, 29(1): 169-176.
- [21] 刘仕玉, 刘玉平, 叶霖, 等. 都龙锡锌多金属矿床成矿温度场研究[J]. *矿物学报*, 2018, 38(3): 280-289.
- [22] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1): 34-43
- [23] 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[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257: 34-43.
- [24] 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.
- [25] Zane A and Weiss Z. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data[J]. *Rendiconti Lincei*, 1998, 9: 51-56.
- [26] Hey M H. A new review of the chlorites[J]. *Mineralogical Magazine*, 1954, 30: 277-292.
- [27] Yavuz F, Kumral M, Karakaya N, et al. A Windows program for chlorite calculation and classification[J]. *Computers & Geosciences*, 2015, 81: 101-113.
- [28] Monteiro L V S, Xavier R P, Hitzman M W, et al. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron Oxide-Copper-Gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 34: 317-336.
- [29] Inoue A, Meunier A, Patrier-Mas P, et al. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2009, 57: 371-382.
- [30] Battaglia S. Applying X-ray geothermometer diffraction to a chlorite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(1): 54-63.
- [31] Nieto F. Chemical composition of metapelitic chlorites: X-ray diffraction and optical property approach[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9(4): 829-842.
- [32] 苏航, 韦文彪, 陶志华, 等. 云南都龙矿区隐伏花岗岩地质地球化学特征与锡锌成矿作用[J]. *矿物学报*, 2016, 36(4): 488-496.