

安徽铜陵晚中生代侵入岩磷灰石原位地球化学 ——成岩成矿制约

汪 雨, 唐大为, 谢建成

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:安徽铜陵地区大规模铜、金矿床与晚中生代侵入岩密切相关。本文选取铜陵地区4个代表性成矿侵入岩体(金口岭花岗闪长岩、铜官山和冬瓜山石英二长闪长岩、朝山辉石二长闪长岩)进行了磷灰石原位地球化学研究,探讨其对成岩成矿的指示。铜陵侵入岩磷灰石有较高的Sr/Y值(平均值3.19)和低Y含量,指示其为埃达克质岩。4个岩体磷灰石F含量为2.63%~4.02%,属氟磷灰石。磷灰石样品有较高的REE含量(825×10^{-6} ~ 5853×10^{-6})、中等的 δEu 值(0.37~0.88)、高 $\log f_{\text{O}_2}$ 值(-12.3~-9.86)、较高的Cl含量(多>0.2%)和Cl/F值,暗示铜陵侵入岩起源于高氧逸度的壳幔岩浆混合源区。研究结果表明,铜陵地区铜、金成矿作用可能与由板块而来的富Cl流体、氧化环境和壳幔混合作用密切相关。

关键词:磷灰石;原位地球化学;成岩成矿;铜陵地区

中图分类号: P578.92⁺²; P595

文献标识码: A

文章编号:1000-6524(2019)01-0063-14

Geochemistry of apatite from Late Mesozoic intrusive rocks in Tongling area, Anhui Province: Constraints on rock-forming and ore-forming processes

WANG Yu, TANG Da-wei and XIE Jian-cheng

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Large-sized Cu-Au deposits are closely related to Late Mesozoic intrusive rocks in the Tongling area of Anhui Province. To discuss the potential of apatite as a petrogenetic-metallogenetic indicator, the authors conducted a detailed in situ geochemical study of apatite from four representative intrusions (Jinkouling granodiorite, Tongguanshan and Dongguashan quartz monzodiorite, and Chaoshan pyroxene monzodiorite) in the Tongling area. The analyzed apatites of the Tongling intrusive rocks have high Sr/Y ratios (3.19 on average) and lower Y values, indicating that they are adakitic rocks. The apatite samples have F values ranging from 2.63% to 4.02%, and are defined as fluorapatites. The studied apatite samples have high REE content (825×10^{-6} ~ 5853×10^{-6}), moderate δEu values (0.37~0.88), high $\log f_{\text{O}_2}$ values (-12.3~-9.86), relatively high Cl content (mostly >0.2%) and Cl/F ratios, showing that the Tongling intrusive rocks might have been formed from mixed source of mantle-derived and crust-derived magmas in a high oxygen fugacity environment. The results indicate that the Cu-Au mineralization in the Tongling area may be closely related to the slab-derived Cl-enriched fluids, an oxidizing environment and a mantle-crust mixed source.

收稿日期: 2018-03-04; 接受日期: 2018-09-18; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373045); 国家重点研发计划项目(2016YFC0600404)

作者简介: 汪 雨(1993-), 男, 硕士生, 地质工程专业, 研究方向: 岩石地球化学, E-mail: 782651985@qq.com; 通讯作者: 谢建成,

E-mail: xiejiancheng08@hfut.edu.cn。

网络首发时间: 2018-12-17; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20181212.0935.002.html>

Key words: apatite; in situ geochemistry; rock- and ore-forming; Tongling area

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41373045); National Key R&D Program of China (2016YFC0600404)

安徽铜陵地区是长江中下游成矿带研究程度较高地区之一,是国内为数不多的大型铜、金矿集区之一,也是中国东部晚中生代一个重要的岩浆活动带(图1)。地质学和年代学研究表明,铜陵地区这些矿床在空间上和时间上与晚中生代侵入岩体密切相关(常印佛等,1991; Chen et al., 2016; Xie et al., 2018)。然而,目前这些成矿侵入岩体的成因仍存争议,主要观点有:①幔源基性岩浆和壳源长英质岩浆混合(Chen and Jahn, 1998; Chen et al., 2016);②拆沉或加厚古老下陆壳部分熔融而成(王强等,2003);③地壳混染的玄武岩浆结晶分异作用(王元龙等,2004);④俯冲洋壳的部分熔融形成(Ling et al., 2009; Liu et al., 2010; Xie et al., 2012),带有富集地幔成分混染(Xie et al., 2012),可能来自于洋脊俯冲(Ling et al., 2009)。

磷灰石,成分 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$,是火成岩中一种常见的副矿物(Chew et al., 2016),也是岩石中磷元素主要供给者。一定程度上,磷灰石的稀土元素含量可用来确定岩石类型(Belousova et al.,

2002)。由于磷灰石不受热液蚀变和变质作用的影响(Miles et al., 2014),并且富含某些微量元素(如Sr、Fe、Mn、U、Th等,包括稀土元素)和卤族元素,因此可记录和保存母岩浆的信息,指示岩浆的氧化还原状态(Belousova et al., 2002; Miles et al., 2014; Ding et al., 2015; Chew et al., 2016; Pan et al., 2016),示踪岩浆过程、源区(Tsuboi, 2005; Boyce et al., 2010; Ding et al., 2015; Pan et al., 2016)和热液过程(Harlov and Forster, 2003; Ding et al., 2015; Pan et al., 2016; Li et al., 2017)。可见,磷灰石是地质活动中一种常见的见证矿物,对岩浆演化、成岩成矿等研究具有重要的指示意义。

由于磷灰石对成岩成矿具有指示意义,针对铜陵地区侵入岩成因的争议,本文对铜陵4个铜、金成矿侵入岩体(金口岭花岗闪长岩体、铜官山和冬瓜山石英二长闪长岩体、朝山辉石二长闪长岩体)进行了磷灰石原位地球化学研究,以探讨磷灰石所记录的成岩成矿信息,制约铜陵侵入岩的成因及其成矿。

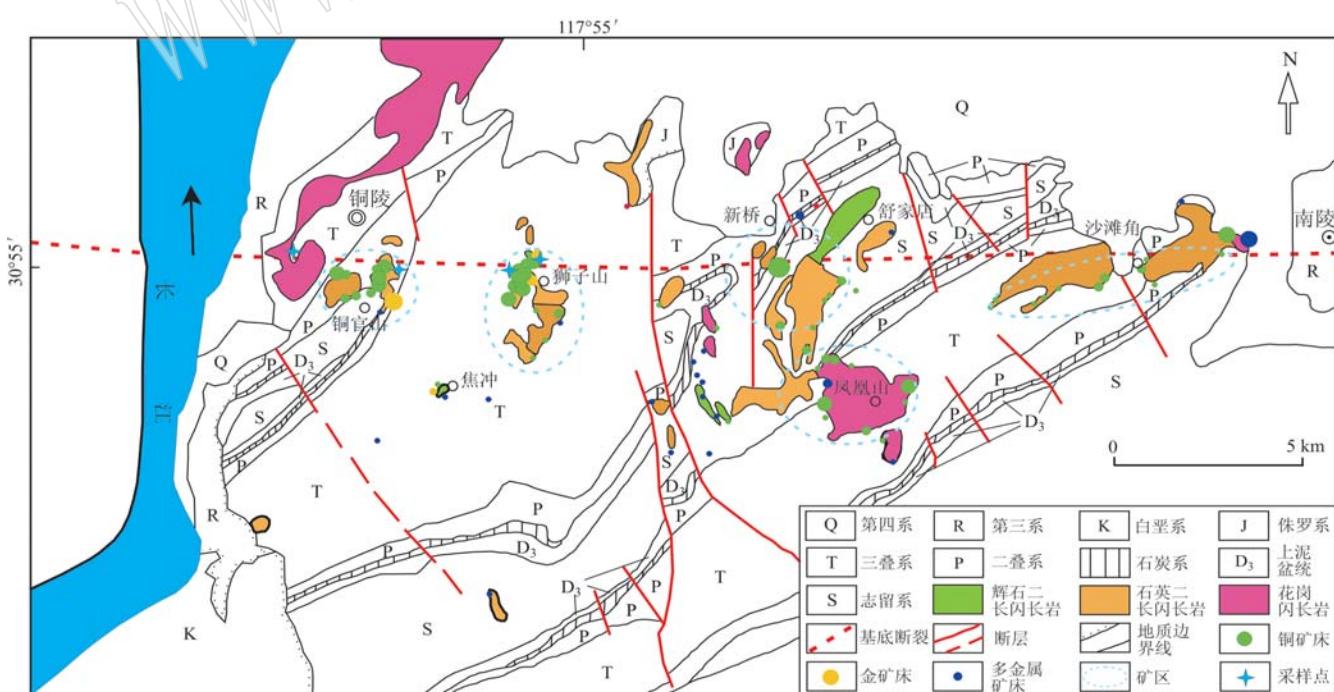


图1 安徽铜陵地区地质简图(据Xie et al., 2012)

Fig. 1 Geological sketch map of Tongling area, Anhui Province (after Xie et al., 2012)

1 地质背景及样品

1.1 地质背景

铜陵地区位于长江中下游成矿带中段,毗邻华北克拉通和大别造山带,构造上处于华北克拉通和华南克拉通的过渡区域,属于扬子克拉通北缘,为下扬子凹陷相对隆起区(常印佛等, 1991)。长江中下游成矿带前寒武纪基底主要是太古宙到古元古代的变质岩(Chen and Jahn, 1998)。在稳定的前寒武纪基底之上的寒武纪至中三叠世巨厚的沉积盖层,是铜、金矽卡岩矿床的有利围岩(图1)。印支-燕山运动使沉积盖层发生变形,形成一系列北东向褶皱,并伴有多方向的断裂(图1)(常印佛等, 1991)。

除缺失中下泥盆统外,铜陵地区沉积盖层出露志留系—第四系(图1)。与成矿关系密切的地层是石炭系—三叠系的碳酸盐岩、泥岩和页岩(常印佛等, 1991)。

铜陵地区侵入岩广泛分布在铜陵-南陵深断裂控制的40 km长、20 km宽的东西向岩浆成矿带上,控制着区内铜官山矿田、狮子山矿田、新桥矿田、凤

凰山矿田和沙滩角矿田等主要铜、金多金属矿床的分布(图1)。侵入岩主要为辉石二长闪长岩(与区域金矿化密切相关)、石英二长闪长岩(区内最主要岩浆岩,与铜、金矿床密切相关)和花岗闪长岩(与铜多金属矿床密切相关)。锆石U-Pb定年结果显示这些侵入岩形成于143~137 Ma(王彦斌等, 2004; 杜杨松等, 2007; 徐晓春等, 2008; 吴才来等, 2010; Wang *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2018)。

1.2 样品特征

基于铜陵地区3类闪长岩体和相关矿床的分布,选择朝山辉石二长闪长岩(对应朝山金矿)、铜官山和冬瓜山石英二长闪长岩(对应铜官山和冬瓜山铜矿)、金口岭花岗闪长岩(对应金口岭铜、多金属矿床)作为研究对象。其中金口岭花岗闪长岩和铜官山石英二长闪长岩两个样品采集于地表新鲜露头,冬瓜山石英二长闪长岩和朝山辉石二长闪长岩两个样品采集于钻孔。这4个岩体岩石呈灰-灰白色,粒状结构和块状构造(图2),主要特征见表1和图2。对4个岩体样品中挑选出的磷灰石单矿物进行了电子探针和LA-ICP-MS分析。

显微透射光观察,磷灰石颗粒为无色透明,多呈

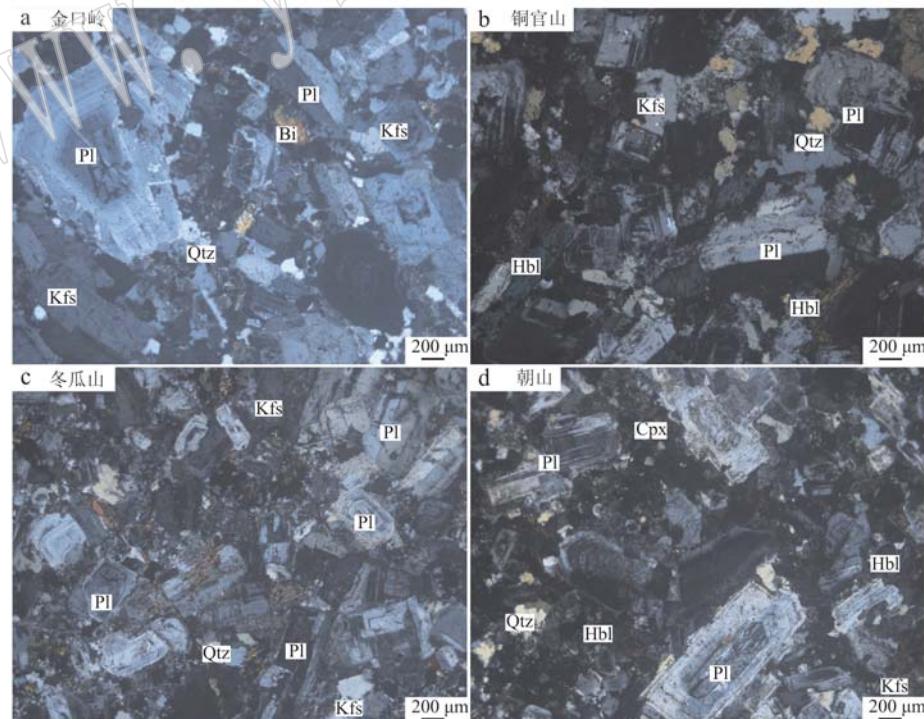


图2 铜陵侵入岩显微照片(正交偏光)

Fig. 2 Photomicrographs illustrating minerals of the intrusive rocks in Tongling area(crossed nicols)
a—金口岭花岗闪长岩; b—铜官山石英二长闪长岩; c—冬瓜山石英二长闪长岩; d—朝山辉石二长闪长岩; Pl—斜长石; Kfs—钾长石;
Qtz—石英; Bi—黑云母; Hbl—角闪石; Cpx—单斜辉石
a—Jinkouling granodiorite; b—Tongguanshan quartz monzodiorite; c—Dongguashan quartz monzodiorite;
d—Chaoshan pyroxene monzodiorite; Pl—plagioclase; Kfs—potassic feldspar; Qtz—quartz; Bi—biotite; Hbl—hornblende; Cpx—clinopyroxene

表 1 铜陵地区侵入岩样品特征表
Table 1 Characteristics of samples from the intrusive rocks in Tongling area

样品号	岩体名称	产地	出露面 积/km ²	岩性	结构	构造	矿物组成	主要元素	相关矿床	年龄/Ma	测试方法	资料来源
JKL1	金口岭岩体	岩株	5	花岗闪长岩	半自形粒状	块状构造	石英 28%~29%, 斜长石 44%~45%, 钾长石 16%~17%, 黑云母约 5%, 角闪石 3%~4%。	SiO ₂ 64.50%, Fe ₂ O ₃ 3.66%, MgO 1.11%, CaO 4.02%, Na ₂ O 5.62%, K ₂ O 2.51%。	金口岭 铜矿床	142.7±4.4	LA-ICP-MS U-Pb 法锆石	Xie et al., 2018
PTGS1	铜官山岩体	岩株	1.5	石英(二长)闪长岩	细-中粒结构	块状构造	斜长石约 40%, 碱性长石约 35%, 角闪石约 10%, 石英 8%~15%。	SiO ₂ 62.90%, Fe ₂ O ₃ 4.68%, MgO 1.85%, CaO 4.94%, Na ₂ O 4.94%, K ₂ O 2.55%。	铜官山 铜矿床	139.4±2.9 139.0±3 141.8±1	U-Pb 法锆石 U-Pb 法锆石 U-Pb 法锆石	Du Yang 等, 2007 王彦斌等, 2004 吴才来等, 2010
DGS1	冬瓜山岩体	岩墙、岩株	3	石英闪长岩	半自形粒状 结构	块状构造	斜长石 45%~50%, 钾长石 10%~15%, 石英 15%~20%, 角闪石 10%。	SiO ₂ 57.90%, Fe ₂ O ₃ 5.36%, MgO 2.25%, CaO 5.62%, Na ₂ O 4.77%, K ₂ O 2.67%。	冬瓜山 铜矿床	138.0±1.7 140.3±2.0 139.1±2.2	LA-ICP-MS U-Pb 法锆石 SHRIMP U-Pb 法锆石	Yang et al., 2011 Wang et al., 2015 Xie et al., 2018
CS1	朝山岩体	近直立岩墙	0.3	辉石闪长岩	半自形不等 粒结构	块状构造	斜长石 60%, 钾长石 15%, 辉石 5%~10%, 石 5%~10%。	SiO ₂ 52.5%, Fe ₂ O ₃ 7.42%, MgO 2.85%, CaO 8.84%, Na ₂ O 3.41%, K ₂ O 1.95%。	朝山 金矿床	137.2±1.2	LA-ICP-MS U-Pb 法锆石	Xie et al., 2018

细小六方柱状或短粗柱状, 表明大部分磷灰石的结晶时期应在岩浆演化早期(韩丽等, 2016)。磷灰石

颗粒大小在 50~200 μm 之间, 长宽比约为 1:1~1:2, 内部未见包裹体(图 3)。

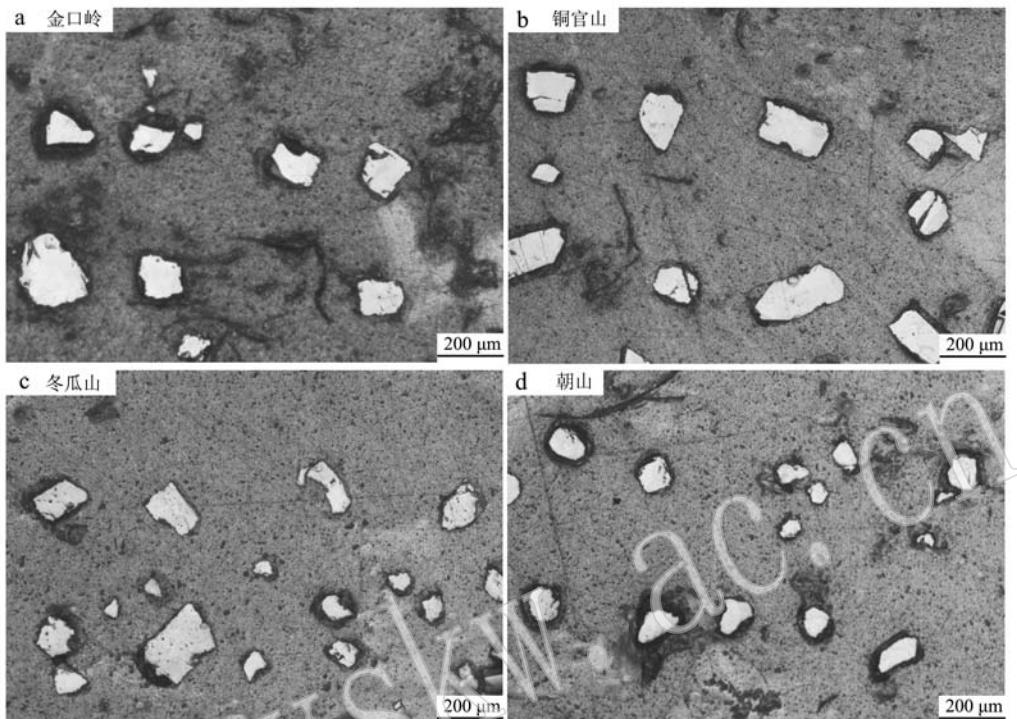


图 3 铜陵侵入岩磷灰石显微照片

Fig. 3 Photomicrographs of apatite from Tongling intrusive rocks

2 分析方法

磷灰石单矿物分离在河北省地质调查研究院实验室完成, 磷灰石靶在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与矿床学重点实验室完成。磷灰石主量元素分析在合肥工业大学资源与环境工程学院电子探针实验室完成, 实验仪器型号是日本 JEOL 的 JXA-8230 型, 加速电压 15 kV, 束流 20 nA, 束斑直径 5 μm, 检出限为 0.02%。

磷灰石微量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与矿床学重点实验室采用美国 Resonetech 公司生产的 RESolution M-50 激光剥蚀系统和 Agilent 7500a 型的 ICP-MS 联机完成。该仪器独有的屏蔽炬(shield torch)可明显提高分析灵敏度, 并带有一个独特的可以减少样品分馏的双室(two-volume cell)样品室和一个平滑激光剥蚀脉冲的 Squid 系统。实验采用单点剥蚀的方法, 激光斑束为 45 μm, 脉冲频率 8 Hz, 激光能量 65 mJ/cm², 每

个分析点的气体背景采集时间为 25 s, 信号采集时间为 40 s。⁴³Ca 作为内标, NIST612 作为外标。分析精度和准确度好于 ±10%, 更详细的分析方法见 Liu 等 (2008)。

3 结果

3.1 磷灰石的卤族元素成分

4 个岩体磷灰石电子探针成分分析结果见表 2。磷灰石样品 F 含量为 2.63%~4.02% (平均值为 3.36%) (表 2、图 4), 明显富 F 元素, 属氟磷灰石。整体上, 4 个岩体磷灰石样品 F 含量较集中, 局部上, 朝山辉石二长闪长岩中磷灰石样品 F 含量(3.13%~4.02%) 略高于石英二长闪长岩和花岗闪长岩样品(图 4)。4 个岩体磷灰石的 Cl 含量变化范围在 0.05%~0.39% 之间, 平均值为 0.26% (表 2、图 4)。其中朝山辉石二长闪长岩磷灰石 Cl 含量变化范围最大(0.05%~0.34%, 平均 0.17%), 且大部分点在 0.2% 以下(图 4)。而铜官山、冬瓜山和金口

表2 铜陵地区侵入岩磷灰石主量元素分析数据

 $w_B/\%$

Table 2 Major element data of apatite from the intrusive rocks in Tongling area

样品号	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	F	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	CaO	FeO	Total
JKL1-1	0.12	0.05	0.00	0.00	0.23	3.37	0.13	41.86	0.38	55.09	0.04	101.26
JKL1-2	0.13	0.00	0.02	0.00	0.29	3.88	0.00	42.71	0.32	55.56	0.04	102.95
JKL1-3	0.07	0.00	0.07	0.00	0.37	2.77	0.00	42.27	0.37	55.85	0.06	101.83
JKL1-4	0.05	0.02	0.00	0.00	0.26	3.45	0.00	41.76	0.31	55.48	0.09	101.42
JKL1-7	0.01	0.02	0.02	0.03	0.14	3.01	0.00	42.48	0.38	55.61	0.07	101.76
JKL1-8	0.06	0.03	0.00	0.00	0.17	3.22	0.02	42.22	0.31	55.78	0.04	101.84
JKL1-9	0.07	0.01	0.03	0.00	0.44	3.45	0.00	41.87	0.39	55.54	0.07	101.86
JKL1-10	0.07	0.02	0.00	0.00	0.34	2.79	0.13	41.83	0.32	55.40	0.11	101.00
CS1-1	0.18	0.00	0.02	0.00	0.00	3.53	0.31	41.16	0.15	55.19	0.00	100.54
CS1-2	0.09	0.00	0.00	0.00	0.24	4.02	0.14	41.36	0.05	55.61	0.08	101.59
CS1-3	0.21	0.05	0.00	0.00	0.18	3.27	0.27	41.19	0.34	55.18	0.07	100.74
CS1-4	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00	3.66	0.19	41.39	0.18	55.46	0.00	101.03
CS1-5	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	3.21	0.31	41.42	0.18	55.26	0.04	100.62
CS1-6	0.46	0.19	0.07	0.00	0.13	3.13	0.37	40.17	0.29	54.66	0.08	99.54
CS1-7	0.16	0.00	0.02	0.06	0.16	3.25	0.21	41.08	0.18	54.75	0.14	100.02
CS1-8	0.10	0.01	0.00	0.00	0.15	3.74	0.12	41.94	0.07	55.47	0.06	101.65
CS1-9	0.14	0.01	0.00	0.00	0.29	3.53	0.11	41.87	0.18	54.95	0.07	101.14
CS1-10	0.11	0.01	0.00	0.00	0.01	3.88	0.25	41.66	0.11	55.41	0.03	101.48
PTGS1-1	0.02	0.02	0.02	0.00	0.11	3.01	0.14	40.94	0.26	55.22	0.00	98.41
PTGS1-2	0.03	0.01	0.00	0.01	0.19	3.19	0.12	41.99	0.14	55.35	0.00	99.64
PTGS1-3	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	2.93	0.25	41.94	0.28	55.55	0.02	99.73
PTGS1-4	0.07	0.00	0.00	0.00	0.05	3.49	0.15	40.77	0.27	54.96	0.00	98.23
PTGS1-5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	3.33	0.35	41.30	0.27	55.30	0.00	99.10
PTGS1-6	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	3.34	0.23	41.66	0.16	55.31	0.00	99.30
PTGS1-7	0.00	0.02	0.00	0.00	0.09	3.32	0.19	41.18	0.21	55.66	0.03	99.25
PTGS1-8	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	3.46	0.17	41.51	0.17	56.13	0.03	100.04
PTGS1-9	0.05	0.00	0.00	0.04	0.11	3.26	0.09	42.14	0.22	56.32	0.00	100.80
PTGS1-10	0.06	0.00	0.04	0.00	0.04	3.46	0.23	41.70	0.28	55.56	0.01	99.86
DGS1-3	0.09	0.01	0.00	0.01	0.05	2.68	0.10	40.97	0.37	54.83	0.05	97.93
DGS1-4	0.06	0.02	0.00	0.00	0.11	3.27	0.09	40.83	0.27	54.72	0.08	98.01
DGS1-5	0.12	0.01	0.00	0.00	0.12	2.86	0.08	40.36	0.36	54.19	0.25	97.07
DGS1-6	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	3.34	0.03	40.74	0.24	54.81	0.02	97.79
DGS1-7	0.08	0.01	0.01	0.00	0.39	2.66	0.00	41.00	0.36	54.43	0.00	97.73
DGS1-8	0.07	0.00	0.00	0.00	0.06	2.63	0.05	41.26	0.34	55.16	0.06	98.44
DGS1-9	0.03	0.00	0.00	0.00	0.36	2.68	0.00	40.71	0.36	54.53	0.08	97.54
DGS1-10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	3.04	0.01	41.42	0.31	55.06	0.07	98.60

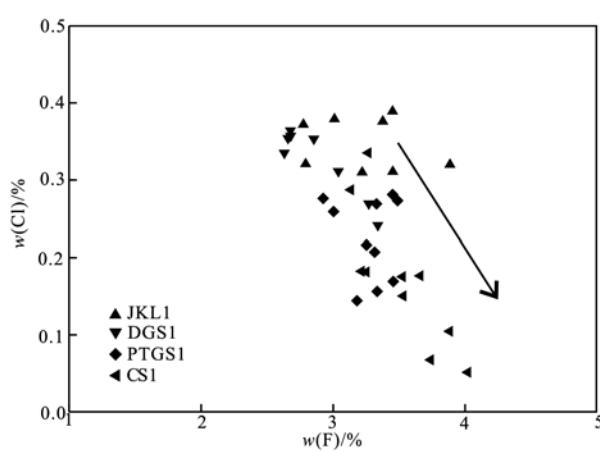


图4 铜陵侵入岩磷灰石Cl-F图

Fig. 4 Diagram of F versus Cl in apatite from the Tongling intrusive rocks

岭3个样品磷灰石Cl含量较高,大多数高于0.2% (图4)。4个岩体总体上均表现为F高Cl低的特征,且F含量与Cl含量具明显的负相关关系(图4)。

3.2 磷灰石微量元素

4个岩体磷灰石LA-ICP-MS微量元素成分分析结果见表3。磷灰石样品稀土元素总量变化于 $825 \times 10^{-6} \sim 5853 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 3281×10^{-6} ,其中辉石二长闪长岩、石英二长闪长岩和花岗闪长岩样品磷灰石的稀土元素总量分别为 $2244 \times 10^{-6} \sim 4551 \times 10^{-6}$ 、 $1560 \times 10^{-6} \sim 5853 \times 10^{-6}$ 和 $825 \times 10^{-6} \sim 5590 \times 10^{-6}$ 。磷灰石样品LREE/HREE和 $(La/Yb)_N$ 值分别为4.0~27.2(平均值17.0)和14.0~117.0(平均值60.5),轻重稀土元素分异明显。

$w_B/10^{-6}$

表3 铜陵地区侵入岩磷灰石微量元素分析数据

Table 3 Trace element data of apatite from the intrusive rocks in Tongling area

样品号	Rb	Ba	Th	U	Ta	Nb	Pb	Sr	Zr	Hf	Y	MnO	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
JKL1-1	0.22	3.37	25.71	5.76	0.00	0.04	4.24	952.28	1.25	0.02	418.46	0.14	1 017.91	2 208.32	280.60	1 212.29	211.43	36.35	169.00	18.35	88.86	15.49	36.74	4.37	24.44	3.23
JKL1-2	0.10	3.52	2.92	12.12	0.00	0.08	4.68	1 527.79	0.59	0.01	116.95	0.12	1 46.76	318.81	42.68	191.78	35.62	7.86	30.48	3.66	21.04	4.14	10.69	1.39	8.30	1.35
JKL1-3	0.00	3.77	7.17	3.75	0.01	0.00	10.77	1 089.92	118.46	2.75	301.19	0.14	3 34.01	842.30	117.80	567.27	117.37	25.21	1 05.66	12.16	61.45	11.15	26.54	3.32	18.26	2.48
JKL1-4	0.00	2.64	11.81	4.09	0.00	0.03	4.21	897.22	0.23	0.00	173.89	0.12	544.59	1 025.44	110.70	439.35	71.86	14.82	56.26	6.34	31.56	5.73	14.64	1.83	11.12	1.53
JKL1-6	0.00	4.58	18.66	4.94	0.01	0.00	7.03	1 019.49	0.75	0.01	452.23	0.14	1 002.65	2 284.25	298.49	1 320.36	243.72	42.25	1 89.39	21.38	100.91	16.82	38.45	4.50	24.11	3.04
JKL1-7	0.00	3.11	3.11	12.01	0.00	0.00	6.76	742.45	0.39	0.00	358.93	0.14	280.42	537.40	72.57	380.71	107.32	18.50	110.63	14.32	72.55	13.16	31.35	3.69	20.04	2.70
JKL1-8	0.00	2.86	11.51	3.70	0.00	0.01	2.81	981.70	0.25	0.02	214.47	0.13	499.66	999.22	114.91	490.39	89.03	18.02	72.12	8.00	40.37	7.50	17.39	2.22	12.91	1.81
JKL1-9	0.08	1.26	16.78	5.97	0.00	0.03	1.42	570.76	1.00	0.04	172.42	0.06	808.62	1 143.11	119.93	476.02	78.23	14.49	59.48	6.30	31.39	5.90	14.83	1.84	11.31	1.67
JKL1-10	0.00	3.14	16.63	4.78	0.01	0.01	2.42	956.70	0.60	0.00	325.21	0.13	778.82	1 662.49	205.39	902.96	160.95	28.67	127.13	14.23	66.45	11.62	26.54	3.10	18.11	2.43
JKL1-11	0.51	3.64	5.82	2.52	0.00	0.00	8.79	602.75	3.20	0.04	131.48	0.07	391.09	572.33	60.25	250.06	48.01	12.31	42.98	5.40	28.18	5.21	13.07	1.53	8.89	1.26
JKL1-12	0.00	3.67	18.99	5.47	0.00	0.06	2.57	909.35	0.52	0.00	284.72	0.12	1 023.55	1 930.99	216.45	863.54	136.46	24.92	103.89	11.31	55.89	10.28	24.76	2.98	18.16	2.60
JKL1-13	0.22	0.82	7.73	11.36	0.00	0.00	6.64	535.75	0.62	0.01	235.58	0.10	415.95	754.37	92.37	423.13	86.31	16.76	75.59	8.85	43.73	8.26	20.73	2.66	15.83	2.41
JKL1-14	0.25	1.81	4.35	3.52	0.00	0.01	5.94	714.66	0.13	0.00	158.31	0.12	319.20	534.30	59.39	253.45	49.79	10.31	46.60	5.32	27.83	5.51	13.89	1.70	10.70	1.63
JKL1-15	0.00	3.37	20.85	5.26	0.00	0.01	7.66	946.84	1.53	0.00	380.68	0.13	932.85	2 017.75	250.04	1 102.63	195.21	32.74	148.75	16.58	79.90	13.98	33.37	4.07	21.71	2.92
DGS1-1	0.57	0.64	10.58	2.80	0.00	0.00	1.83	482.65	2.31	0.00	163.67	0.05	383.53	811.00	95.51	411.17	74.02	14.68	59.38	6.79	35.12	6.46	14.22	1.79	10.53	1.55
DGS1-2	0.00	2.42	21.76	5.68	0.00	0.01	1.06	484.17	1.47	0.01	351.29	0.05	1 087.40	2 143.72	240.93	965.27	152.32	24.91	116.15	13.65	68.58	12.81	30.68	4.01	23.65	3.41
DGS1-4	0.43	0.28	8.76	13.80	0.00	0.00	0.79	192.42	0.98	0.00	175.30	0.05	694.98	980.62	99.02	407.66	70.25	9.81	58.48	6.89	34.59	6.50	14.63	2.07	11.37	1.62
DGS1-5	0.77	2.74	21.79	5.46	0.01	0.00	6.33	363.47	1.15	0.02	313.56	0.07	997.65	1 922.45	209.78	845.58	132.03	20.27	101.77	11.88	59.64	11.33	27.94	3.57	21.05	2.99
DGS1-6	0.29	0.57	39.29	7.06	0.01	0.03	3.87	237.29	0.19	0.00	186.38	0.05	560.35	970.26	97.40	381.33	61.63	10.86	47.87	5.88	31.17	6.45	16.14	2.05	14.63	2.36
DGS1-8	0.62	0.27	27.84	9.44	0.01	0.00	3.80	231.28	0.89	0.04	254.33	0.06	1 326.81	1 777.69	169.83	678.96	107.10	14.14	90.62	9.98	51.57	9.56	22.85	2.97	17.37	2.54
DGS1-9	0.00	0.08	32.38	11.41	0.00	0.00	1.25	179.58	0.46	0.01	214.35	0.05	1 072.67	1 406.32	129.16	500.32	76.58	12.00	70.15	7.94	40.28	7.67	18.49	2.29	15.01	2.41
DGS1-10	0.00	5.36	34.16	7.59	0.01	0.02	5.51	911.70	1.22	0.02	380.31	0.15	1 297.51	2 599.58	291.41	1 143.25	181.09	33.33	131.99	15.44	78.55	14.61	33.96	4.29	25.07	3.25
DGS1-11	0.80	0.08	28.80	23.44	0.00	0.04	4.81	203.40	2.96	0.00	322.93	0.05	1 373.08	1 975.55	201.45	827.16	132.35	14.70	109.44	12.63	63.23	12.11	29.49	3.48	20.93	3.10
DGS1-12	0.46	0.16	30.34	17.71	0.00	0.02	5.08	173.48	0.64	0.01	228.50	0.04	1 126.95	1 510.68	139.80	552.43	85.24	11.87	71.18	8.25	43.03	8.41	20.68	2.61	16.72	2.53
DGS1-13	0.40	0.63	8.21	2.93	0.00	0.06	5.33	302.32	1.73	0.02	144.64	0.06	507.84	943.44	99.14	395.12	60.77	10.75	49.45	5.53	26.72	5.12	12.52	1.46	9.15	1.38
DGS1-14	0.59	0.64	17.85	5.22	0.01	0.09	3.87	278.75	0.47	0.03	289.77	0.04	914.39	1 741.86	186.16	742.90	113.76	17.53	92.48	10.74	54.35	10.25	25.30	3.22	20.06	2.93
PTGS1-1	0.00	0.22	38.56	11.30	0.00	0.03	0.84	446.37	0.93	0.02	140.66	0.01	903.05	1 283.31	117.27	450.79	65.80	12.00	55.24	5.48	26.50	4.91	11.96	1.45	8.40	1.23
PTGS1-2	0.17	0.37	38.57	11.87	0.00	0.06	1.30	455.40	0.86	0.04	157.46	0.01	1 025.76	1 477.32	134.66	520.87	73.76	12.50	62.61	6.32	29.19	5.50	13.21	1.53	9.14	1.24

续表3

Continued Table 3

样品号	Rb	Ba	Th	U	Ta	Nb	Pb	Sr	Zr	Hf	Y	MnO	La_{a}	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Cd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
PTGS1-3	0.06	1.18	24.78	5.78	0.00	0.01	3.32	591.34	0.93	0.00	214.49	0.01	838.46	1.507.24	181.53	768.78	122.10	18.67	94.42	9.89	47.22	8.26	19.16	2.21	12.98	1.81
PTGS1-4	0.11	0.48	34.99	9.41	0.00	0.01	3.25	425.63	0.92	0.02	192.94	0.02	1190.51	1.812.07	175.19	696.33	100.44	14.63	81.40	8.26	39.71	7.10	16.96	1.88	11.17	1.57
PTGS1-5	0.23	0.39	50.92	18.83	0.00	0.00	3.34	409.24	0.88	0.00	178.37	0.01	1149.21	1.649.14	150.51	567.88	82.89	15.22	66.48	6.73	32.62	6.17	14.87	1.81	10.15	1.57
PTGS1-6	0.14	0.27	20.44	7.08	0.00	0.02	0.58	421.06	119.46	2.90	90.85	0.01	557.42	796.84	73.08	284.65	42.18	6.37	34.44	3.54	17.00	3.03	7.75	0.96	5.29	0.78
PTGS1-7	0.47	2.80	29.80	6.27	0.00	0.02	2.36	596.85	0.86	0.00	266.82	0.01	1320.76	2.335.95	253.55	1040.99	160.13	24.83	122.73	12.68	58.39	10.45	24.00	2.88	15.31	2.30
PTGS1-8	0.00	0.52	24.92	7.73	0.02	0.00	4.64	421.76	0.70	0.00	129.66	0.01	701.62	1.153.98	116.95	485.57	75.76	10.76	63.47	6.11	30.14	5.17	12.06	1.31	7.39	0.98
PTGS1-9	0.03	0.35	38.62	15.00	0.03	0.12	3.06	419.52	8.134.46	164.89	193.82	0.02	1009.40	1.474.35	137.13	543.92	78.48	10.58	66.38	7.03	34.25	6.93	17.89	2.35	16.46	2.87
PTGS1-10	0.22	0.69	31.20	9.30	0.00	0.01	0.64	429.53	0.72	0.01	121.77	0.01	768.87	1.110.42	102.20	394.40	57.65	8.93	47.64	4.95	23.08	4.04	9.85	1.12	7.16	0.99
PTGS1-11	0.34	0.44	26.04	8.49	0.00	0.00	5.01	418.45	0.83	0.00	175.73	0.01	905.81	1.480.27	153.70	653.95	102.79	13.13	82.67	8.39	38.24	6.73	15.92	1.79	9.06	1.34
PTGS1-12	0.21	0.25	49.37	10.75	0.00	0.01	1.35	456.62	0.78	0.01	150.97	0.01	1008.66	1.431.09	126.59	477.64	67.98	13.76	54.28	5.37	26.40	5.14	12.42	1.62	8.66	1.22
PTGS1-13	0.42	0.41	36.27	10.36	0.00	0.00	0.67	422.61	1.06	0.05	221.49	0.01	1064.48	1.597.02	154.58	635.00	103.19	14.30	88.11	9.50	44.89	7.93	19.28	2.22	12.09	1.67
PTGS1-14	0.20	0.22	60.05	14.69	0.00	0.00	1.69	435.41	0.79	0.00	179.88	0.01	1124.83	1.614.60	148.82	588.92	84.32	13.64	69.42	7.22	34.51	6.28	15.45	1.86	10.99	1.48
PTGS1-15	0.14	0.31	26.00	7.40	0.00	0.01	1.91	452.20	0.88	0.05	187.29	0.01	937.16	1.525.26	158.44	667.98	105.39	12.93	86.44	8.63	40.74	7.15	16.33	1.94	9.90	1.35
CS1-1	0.00	2.06	10.79	2.73	0.00	0.01	5.64	1.209.73	4.32	0.03	203.12	0.04	531.03	1.024.99	120.24	513.75	90.48	20.72	74.37	8.62	42.26	7.73	18.51	2.16	12.75	1.81
CS1-2	0.00	1.20	13.21	4.25	0.00	0.05	4.15	1.016.22	2.94	0.00	243.27	0.02	715.53	1.330.14	149.09	626.13	104.67	20.11	85.09	9.85	49.33	8.92	21.52	2.65	15.07	2.12
CS1-3	0.00	3.14	34.64	6.96	0.01	0.00	3.01	1.200.64	5.67	0.02	200.51	0.03	586.70	1.122.23	130.69	571.61	97.38	21.23	78.21	8.63	44.21	7.99	19.04	2.15	12.23	1.79
CS1-4	1.79	7.92	25.45	5.54	0.00	0.04	11.54	1.445.29	4.73	0.02	221.37	0.08	565.25	1.205.10	146.02	646.79	111.45	23.92	87.81	10.02	49.94	8.73	20.62	2.45	13.07	1.79
CS1-5	1.16	4.35	28.76	6.02	0.00	0.02	11.04	1.177.98	2.52	0.02	282.96	0.04	822.59	1.750.45	210.09	907.34	151.99	24.84	121.18	13.59	66.09	11.89	27.63	3.18	17.10	2.25
CS1-6	0.15	4.08	28.78	5.74	0.00	0.03	6.82	1.339.73	5.96	0.03	217.61	0.05	627.59	1.218.80	142.59	625.36	106.13	23.11	86.47	9.69	49.69	8.79	19.92	2.51	13.11	1.80
CS1-7	0.33	3.31	23.73	5.04	0.00	0.01	5.43	1.195.91	4.58	0.02	208.10	0.02	602.23	1.160.59	134.23	585.26	99.32	21.57	81.01	9.02	46.02	8.41	19.62	2.31	12.69	1.70
CS1-8	0.00	0.56	40.04	7.39	0.01	0.01	3.40	888.96	3.80	0.04	268.79	0.02	1049.22	1.704.42	178.43	732.25	114.77	21.26	96.68	10.75	54.73	10.04	24.42	3.00	17.34	2.29
CS1-9	0.06	1.24	16.33	4.06	0.00	0.06	4.46	1.052.55	4.17	0.00	187.88	0.02	571.07	1.046.97	118.94	514.62	87.30	19.65	70.52	7.96	40.53	6.96	16.24	2.09	11.41	1.43
CS1-10	0.00	3.91	37.93	7.19	0.00	0.04	5.09	1.353.22	8.15	0.05	257.20	0.04	674.75	1.353.81	164.25	725.59	124.21	24.99	105.27	11.61	59.49	10.62	24.53	2.98	15.61	2.14
CS1-11	0.88	1.85	10.46	2.92	0.00	0.01	4.91	950.27	3.94	0.03	182.46	0.02	540.75	923.70	102.53	434.43	77.08	20.27	63.67	7.24	37.62	6.68	15.18	1.98	11.31	1.40
CS1-12	1.07	4.83	36.05	8.57	0.00	0.02	13.31	1.231.75	2.34	0.02	259.52	0.04	823.98	1.518.87	162.52	671.31	106.73	20.25	88.90	10.09	51.31	9.62	23.95	2.97	17.97	2.81
CS1-13	1.20	7.09	38.82	7.92	0.01	0.05	27.77	1.267.35	141.69	2.68	341.62	0.05	942.16	1.914.67	227.58	975.94	165.30	32.45	130.76	14.51	74.13	13.65	31.65	3.71	21.45	2.98
CS1-14	0.03	1.60	22.84	5.41	0.01	0.04	4.10	1.069.39	1.55	0.03	199.60	0.03	875.71	1.530.65	160.48	637.76	98.32	18.60	73.95	8.40	41.50	7.58	18.38	2.23	13.00	1.85
CS1-15	0.01	1.48	30.64	7.41	0.00	0.00	2.01	549.39	0.82	0.00	207.64	0.01	1021.71	1.864.27	203.56	867.22	136.71	20.79	102.51	10.57	49.62	8.44	19.03	2.23	11.49	1.55

球粒陨石标准化稀土元素配分模式显示,铜陵地区从偏基性岩到偏酸性岩(即辉石二长闪长岩到花岗闪长岩),磷灰石稀土元素配分模式一致,为右倾轻稀土元素富集型,并带有中等的铕负异常($\delta\text{Eu} = 0.37 \sim 0.88$),反映了同源岩浆的特点(图5a)。4个样品原始地幔标准化蛛网图(图5b)也表现出相同的变化趋势,即明显亏损Rb、Ba、Pb、Sr等大离子亲

石元素,富集Th、U、Ce等高场强元素,同时亏损Nb、Ta,也反映出它们的同源性,并经历了相似的地质作用过程。Nb、Ta亏损可能是由于在俯冲物质发生部分熔融过程中,金红石和角闪石作为残留相留在岩浆源区,从而使得岩体和磷灰石中亏损Nb、Ta(Xiong et al., 2011)。Zr、Hf元素的亏损可能是由于锆石的结晶时间早于磷灰石所致(刘锋等, 2009)。

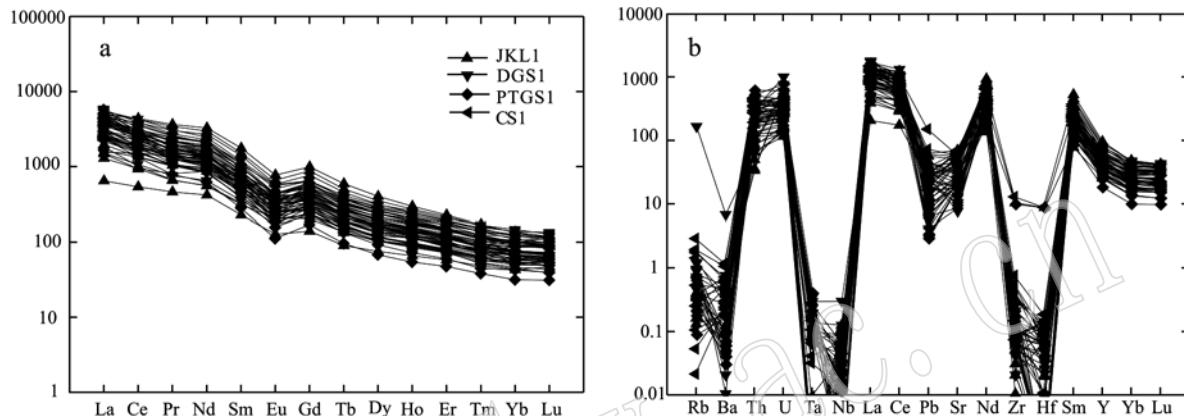


图5 铜陵侵入岩磷灰石稀土元素分布型式图(a)和原始地幔标准化模式图(b)(Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns (a) and trace elements spider diagram (b) of apatite from the Tongling intrusive rocks (after Sun and McDonough, 1989)

4 讨论

4.1 埃达克质岩的判别

依据Defant和Drummond(1990)、Drummond和Defant(1990)的分类,铜陵4个岩体为埃达克质岩(王强等, 2003; 谢建成等, 2012)。埃达克质岩浆以高Sr, 低Y、Yb为特征,且与其他类型的长英质岩浆相比,缺乏Eu负异常,因为埃达克质岩浆产生于地壳深处,作为Sr和Eu储库的长石不稳定(Pan et al., 2016)。浅部相同源区岩石部分熔融,长石作为残留相,从而使岩浆含较高的Y和Yb,较低的Sr和Eu(Peacock et al., 1994; Sen and Dunn, 1994; Rapp and Watson, 1995; Rapp et al., 1999)。

Pan等(2016)对中国“三江”地区花岗岩开展了磷灰石原位微量元素研究,结果表明磷灰石中 δEu 和Sr/Y值可有效地区分“三江”地区埃达克质岩和非埃达克质岩,并指出这个发现是有意义的,特别对那些无法保存初始Sr/Y值、高度蚀变和风化的岩石。本文磷灰石样品有较高的Sr/Y值(0.63~6.53, 平均值3.19)和 δEu 值(0.37~0.88, 平均值

0.60),相当部分样品落在“三江”埃达克质岩范围内(图6),暗示铜陵4个岩体具有埃达克质岩特征,与全岩地球化学的结果(谢建成等, 2012)相一致。然而,至于磷灰石Sr/Y和 δEu 值是否可以作为区分铜陵地区埃达克质岩和非埃达克质岩的一个指标,仍需进一步工作和更多的数据支撑。

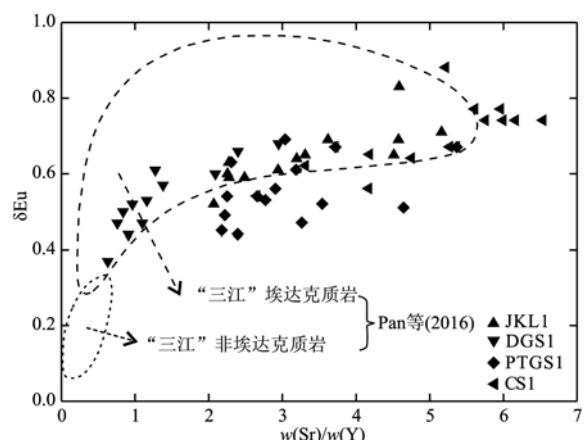


图6 铜陵侵入岩磷灰石的 δEu -Sr/Y图解

Fig. 6 δEu versus Sr/Y diagram for apatite from the Tongling intrusive rocks

4.2 岩浆氧化状态与成矿

磷灰石的 Eu 和 Ce 异常可用来指示岩浆氧化还原状态(Miles et al., 2014; Ding et al., 2015; Pan et al., 2016)。高氧逸度环境下,会导致岩浆有高 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 值,使得磷灰石表现出具中等 Eu 负异常(Sha and Chappell, 1999)。4 个岩体磷灰石样品有中等的 Eu 负异常(0.37~0.88)(图 5a),表明铜陵含矿岩浆具高氧逸度。另外,从图 7a 中可以看出 4 个岩体磷灰石样品的 δEu 值和 δCe 值呈负相关关系,也暗示其岩浆形成于氧化环境(Pan et al., 2016)。

依据磷灰石中 Mn 含量,Mile 等(2014)提出了一个关系式来确定岩浆的氧逸度值: $\log f_{\text{O}_2} = -(0.0022 \pm 0.0003)\text{Mn} - (9.75 \pm 0.46)$,其中 Mn 含量的单位为 10^{-6} 。利用该方法,本文计算了 4 个岩体磷灰石样品的 $\log f_{\text{O}_2}$ 值:金口岭岩体为 $-12.2 \sim -10.7$,平均 -11.8 ;冬瓜山岩体为 $-12.3 \sim -10.4$,平均 -10.8 ;铜官山岩体为 $-10.0 \sim$

-9.86 ,平均 -9.94 ;朝山岩体为 $-11.1 \sim 10.0$,平均 -10.3 。由于磷灰石的形成温度无法计算,这里采用同一岩体中锆石的 Ti 平均温度(Xie et al., 2018)来代替磷灰石的温度,与 $\log f_{\text{O}_2}$ 值进行投图,发现所有样品成分点均落在 MH 线附近,明显高于 FMQ(氧逸度缓冲剂)(图 7b),进一步表明岩浆形成于高氧化环境。

已有众多研究认为氧化的长英质岩浆与成矿作用密切相关,其中氧逸度起支配作用(Sun et al., 2004; Trail et al., 2011; Zhang et al., 2013)。岩浆氧逸度控制着熔体中硫的存在形式:低氧逸度时,硫主要以 S^{2-} 的形式存在岩浆中;高氧逸度情况,它主要以 SO 和 SO_2 的形式存在。 S^{2-} 向 SO 或 SO_2 转变过程中,能从正在分馏的熔体中提取亲铜元素(Sun et al., 2004)。此时,高氧逸度岩浆中铜、金等成矿元素在分异和分馏中富集,进入岩浆-热液流体中(Ulrich et al., 1999; Sun et al., 2004; Mengason et al., 2011),并最终形成铜、金多金属矿床。

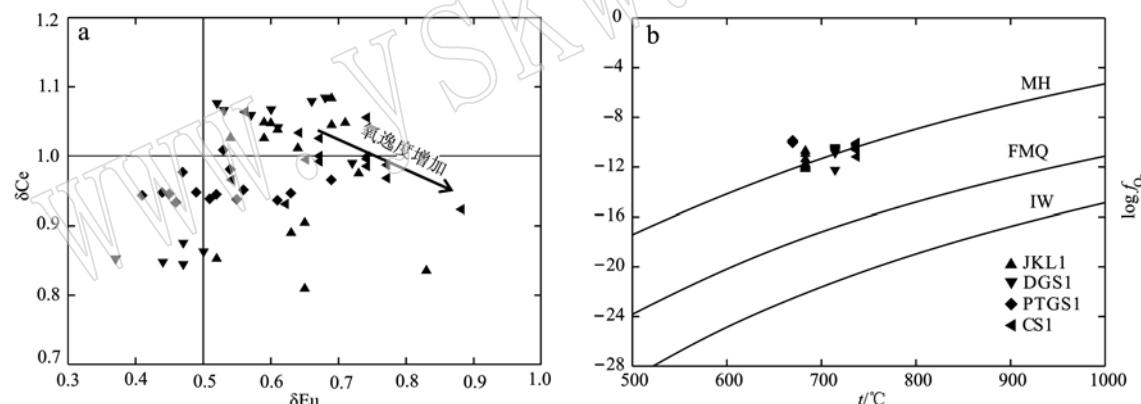


图 7 铜陵侵入岩磷灰石微量元素变化图解

Fig. 7 Variation diagrams for apatite trace elements from the Tongling intrusive rocks

$$\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}}/\text{Gd}_{\text{N}})^{1/2}; \delta\text{Ce} = \text{Ce}_{\text{N}} / (\text{La}_{\text{N}}/\text{Pr}_{\text{N}})^{1/2}; \text{MH} = \text{磁铁矿}-\text{赤铁矿缓冲区}; \text{FMQ} = \text{铁橄榄石}-\text{磁铁矿}-\text{石英缓冲区};$$

IW—铁-方铁矿缓冲区

$$\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}}/\text{Gd}_{\text{N}})^{1/2}; \delta\text{Ce} = \text{Ce}_{\text{N}} / (\text{La}_{\text{N}}/\text{Pr}_{\text{N}})^{1/2}; \text{MH} = \text{magnetite-hematite buffer}; \text{FMQ} = \text{fayalite-magnetite-quartz buffer};$$

IW—iron-wustite buffer

4.3 岩浆源区、演化与成矿

朱笑青等(2004)研究表明,壳源型花岗岩的磷灰石稀土元素配分型式为海鸥式,具有强烈的 Eu 负异常,贫轻重稀土元素,富中稀土元素;壳幔同熔型的磷灰石稀土元素配分趋势则与图 5a 所展示的趋势一致,具较弱的 Eu 负异常,富轻稀土元素,贫重稀土元素。据此,认为铜陵 4 个岩体可能来源于壳幔混源。

磷灰石样品的轻稀土、中稀土、重稀土元素三角图(图 8)反映 4 个样品磷灰石数据点均落在地幔与地壳混合区域,暗示它们均来源于壳幔混合源区(Li et al., 2017)。然而,这 4 个样品地幔和地壳源区的比例存在局部差异,石英二长闪长岩和辉石二长闪长岩中磷灰石样品更接近地幔区域,说明其主要成分来源于地幔,并混合了部分地壳物质;而花岗闪长岩磷灰石样品更倾向于地壳,暗示地壳成分占据较

大的比例(图8)。

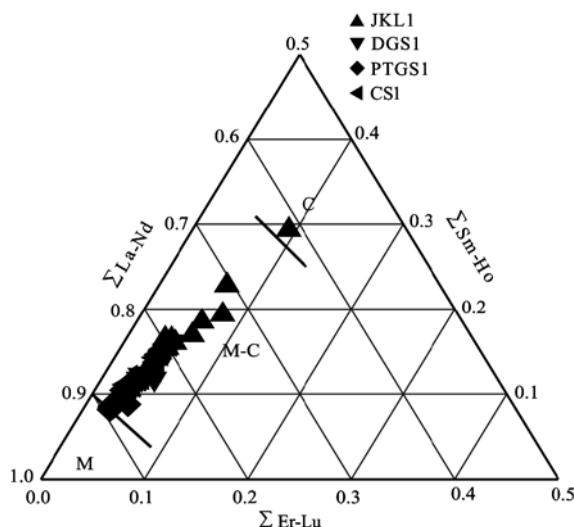


图8 铜陵侵入岩磷灰石稀土元素三角图
(底图据朱笑青等, 2004)

Fig. 8 REE triangular diagram of apatite from the Tongling intrusive rocks (after Zhu Xiaoqing et al., 2004)

研究表明, 磷灰石不易受亚固相线卤素交换的影响, 因此磷灰石Cl含量并不会受结晶分异的影响而产生明显降低(Sha and Chappell, 1999; Sun et al., 2007), 所以磷灰石中Cl可用来确定初始岩浆中最先的Cl浓度(Boyce et al., 2010)。地幔而来的岩石中熔融包裹体(Lassiter et al., 2002)和海底火山玻璃(Stroncik and Haase, 2004)的实验结果表明地幔中Cl含量通常很低(一般<0.1%)。磷灰石样品38个测点的Cl含量, 除朝山岩体中2个测点外, 其余36点Cl含量均大于0.1%(图4), 暗示铜陵成矿侵入岩中磷灰石较高Cl含量并非地幔物质加入所致。而且, 这些成矿侵入岩也不可能来自于地壳物质的部分熔融, 因为地壳物质部分熔融的磷灰石Cl含量也较低, 如澳大利亚拉克兰河褶皱带S型花岗岩(主要<0.1%)(Sha and Chappell, 1999)。因此, 铜陵地区含矿侵入岩应该有一个另外来源的流体Cl源区, 最有可能的是俯冲板块而来的流体(Sumino et al., 2010; Kendrick et al., 2011)。此外, 俯冲板块脱水形成的流体, 通常Cl/F值较高(Pan et al., 2016), 本次磷灰石样品也具有较高的Cl/F值(表2)。在Sr/Th-La/Sm图解中, 大部分磷灰石样品表现为具明显的板块脱水趋势(图9)。

俯冲板块部分熔融可释放高氧逸度、富集挥发分元素(S、Cl等)的流体和成矿元素(Cu、Au等)

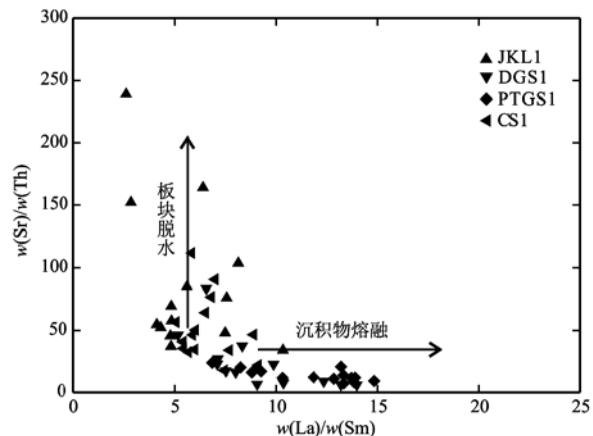


图9 铜陵侵入岩磷灰石的Sr/Th-La/Sm图解

(Ding et al., 2015)

Fig. 9 Sr/Th versus La/Sm diagram for apatite from the Tongling intrusive rocks (after Ding et al., 2015)

(Mungall, 2002)。板块脱水时, Cl是高度不相容, 优先进入到流体相(Sun et al., 2007)。Cu、Au等亲铜元素对Cl比F更敏感, 随着Cl含量的增加, 这些金属元素的溶解度显著增加(Bai and Koster, 1999)。富Cl流体对运输这些金属元素至关重要(Bai and Koster, 1999)。

5 结论

(1) 铜陵地区4个岩体磷灰石的Sr、Y以及REE等元素可以用来区分埃达克质岩和非埃达克质岩。金口岭、铜官山、冬瓜山和朝山4个成矿岩体的磷灰石有较高的Sr/Y值(0.63~6.53, 平均值3.19)和低Y含量, 指示这些岩体为埃达克质岩, 与前人全岩地球化学研究结果一致。

(2) 磷灰石F含量为2.63%~4.02%, 属氟磷灰石, Σ REE为 825×10^{-6} ~ 5853×10^{-6} , $(\text{La/Yb})_N$ 在14.0~117.0之间, 具相似的右倾型稀土元素配分模式, 也具有相似的明显亏损Ba、Nb、Ta、Zr和Hf, 富集Th、U、La、Ce多元素的蛛网模式。

(3) 磷灰石有中等的 δEu 值(0.37~0.88), δEu 和 δCe 呈负相关关系, 具高 $\log f_{\text{O}_2}$ 值(-12.3~-9.86), 较高的Cl含量(>0.2%)和Cl/F值, 表明铜陵侵入岩起源于高氧逸度的壳幔岩浆混合源区。

(4) 铜陵地区铜、金矿床的形成可能与俯冲板块脱水形成的流体、氧化环境和壳幔混合源密切相关。

致谢 安徽省地矿局321地质队提供了野外工作帮助,中国科学院广州地球化学研究所矿物学与矿床学重点实验室和合肥工业大学资源与环境工程学院电子探针实验室提供了样品测试帮助,审稿专家中肯、建设性的意见,有助于提高本文的质量,在此一并表示感谢。

References

- Bai T B and Koster A F. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7~8): 1 117~1 131.
- Belousova E A, Griffin W L, O'Reilly S Y, et al. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element compositions and their relationship to host rock type[J]. *Geochem. Explor.*, 76(1): 45~69.
- Boyce J W, Liu Y, Rossman G R, et al. 2010. Lunar apatite with terrestrial volatile abundances [J]. *Nature*, 466(7 305): 466~469.
- Chang Yinfo, Liu Xiangpei and Wu Yanchang. 1991. The Copper-iron Belt of the Middle and Lower Reaches of the Changjiang River[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~379(in Chinese).
- Chen Changjian, Chen Bin, Li Zhuang, et al. 2016. Important role of magma mixing in generating the Mesozoic monzodioritic-granodioritic intrusions related to Cu mineralization, Tongling, East China: Evidence from petrological and in situ Sr-Hf isotopic data[J]. *Lithos*, 248~251: 80~93.
- Chen Jiangfeng and Jahn B M. 1998. Crustal evolution of Southeastern China: Nd and Sr isotopic evidence[J]. *Tectonophysics*, 284: 101~133.
- Chew D M, Babechuk M G, Cogne N, et al. 2016. (LA, Q)-ICPMS trace-element analyses of Durango and McClure Mountain apatite and implications for making natural LA-ICPMS mineral standards[J]. *Chemical Geology*, 435: 35~48.
- Defant M J and Drummond M S. 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere[J]. *Nature*, 347: 662~665.
- Ding Teng, Ma Dongsheng, Lu Jianjun, et al. 2015. Apatite in granitoids related to polymetallic mineral deposits in southeastern Hunan Province, Shi-Hang zone, China: Implications for petrogenesis and metallogenesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 69: 104~117.
- Drummond M S and Defant M J. 1990. A mode for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to Modern comparisons[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 95: 21 503~21 521.
- Du Yangsong, Li Shunting, Cao Yi, et al. 2007. UAFC related origin of the Late Jurassic to Early Cretaceous intrusions in the Tongguanshan Ore Field, Tongling, Anhui Province, East China [J]. *Geology in China*, 21: 71~77(in Chinese).
- Han Li, Huang Xiaolong, Li Ji, et al. 2016. Oxygen fugacity variation recorded in apatite of the granite in the Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(3): 746~758(in Chinese).
- Harlov D E and Forster H J. 2003. Fluid-induced nucleation of (Y + REE)-phosphate minerals within apatite: Nature and experiment. Part II. Fluorapatite[J]. *American Mineralogist*, 88(8~9): 1 209~1 229.
- Kendrick M A, Scambelluri M, Honda M, et al. 2011. High abundances of noble gas and chlorine delivered to the mantle by serpentinite subduction[J]. *Nature Geoscience*, 4(11): 807~812.
- Lassiter J C, Hauri E H, Nikogosian I K, et al. 2002. Chlorine-potassium variations in melt inclusions from Raivavae and Rapa, Austral Islands: Constraints on chlorine recycling in the mantle and evidence for brine-induced melting of oceanic crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 202: 525~540.
- Li Congying, Hao Xiluo, Liu Jiqiang, et al. 2017. The formation of Luboboling porphyry Cu-Mo deposit: Constraints from zircon and apatite [J]. *Lithos*, 272~273: 291~300.
- Ling Mingxing, Wang Fangyue, Ding Xing, et al. 2009. Cretaceous ridge subduction along the Lower Yangtze River Belt, eastern China[J]. *Economic Geology*, 104: 303~321.
- Liu Feng, Yang Fuquan, Li Yanhe, et al. 2009. Trace element and rare earth element characteristics of apatite from Abagong iron deposit in Altay City, Xinjiang[J]. *Mineral Deposits*, 28(3): 251~264(in Chinese).
- Liu Shengao, Li Shuguang, He Yongsheng, et al. 2010. Geochemical contrasts between early Cretaceous ore-bearing and ore-barren high-Mg adakites in central-eastern China: Implications for petrogenesis and Cu-Au mineralization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 7 160~7 178.
- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, et al. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chem. Geol.*, 257(1~2): 34~43.

- Mengason M J, Candela P A and Piccoli P M. 2011. Molybdenum, tungsten and manganese partitioning in the system pyrrhotite-Fe-S-O melt-ryholite melt: Impact of sulfide segregation on arc magma evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7 018 ~ 7 030.
- Miles A J, Graham C M, Hawkesworth C J, et al. 2014. Apatite: A new redox proxy for silicic magmas? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 101 ~ 119.
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits [J]. *Geology*, 30: 915 ~ 918.
- Pan Lichuan, Hu Ruizhong, Wang Xinsong, et al. 2016. Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic-metallogenetic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China[J]. *Lithos*, 254 ~ 255: 118 ~ 130.
- Peacock S M, Rushmer T and Thompson A B. 1994. Partial melting of subducting oceanic crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 121: 227 ~ 244.
- Rapp R P and Watson E B. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8~32 kbar: implication for continental growth and crust-mantle recycling [J]. *Journal of Petrology*, 36: 891 ~ 931.
- Rapp R P, Shimizu H, Norman M D, et al. 1999. Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: Experimental constraints at 3. 8 GPa[J]. *Chemical Geology*, 160: 335 ~ 356.
- Sen C and Dunn T. 1994. Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1. 5 and 2. 0 GPa: Implication for the origin of adakites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117: 394 ~ 409.
- Sha L K and Chappell B W. 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 3 861 ~ 3 881.
- Stroncik N A and Haase K M. 2004. Chlorine in oceanic intraplate basalts: Constraints on mantle sources and recycling processes[J]. *Geology*, 32(11): 945 ~ 948.
- Sumino H, Burgess R, Mizukami T, et al. 2010. Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 294: 163 ~ 172.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes [A]. Saunders A D and Norry M J. Magmatism in the Ocean Basins [C]. Geological Society of London, 42: 313 ~ 345.
- Sun Weidong, Arculus R J, Kamenetsky V S, et al. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization[J]. *Nature*, 431(7 011): 976 ~ 978.
- Sun Weidong, Ding Xing, Hu Yanhua, et al. 2007. The golden transformation of the Cretaceous plate subduction in the west Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 262: 533 ~ 542.
- Tollari N, Barnes S J, Cox R, et al. 2008. Trace element concentrations in apatites from the Sept-Iles Intrusive Suite, Canada: Implications for the genesis of nelsonites[J]. *Chemical Geology*, 252: 180 ~ 190.
- Trail D, Watson E B and Tailby N D. 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere[J]. *Nature*, 480: 79 ~ 82.
- Tsuboi M. 2005. The use of apatite as a record of initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and indicator of magma processes in the Inagawa pluton, Ryoke belt Japan[J]. *Chemical Geology*, 221: 157 ~ 169.
- Ulrich T, Guether D and Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits [J]. *Nature*, 399: 676 ~ 679.
- Wang Qiang, Zhao Zhenhua, Xu Jifeng, et al. 2003. Petrogenesis of the Mesozoic intrusive rocks in the Tongling area, Anhui Province, China and their constraint on geodynamic process[J]. *Science in China Series D—Earth Sciences*, 33(4): 323 ~ 334 (in Chinese).
- Wang Shiwei, Zhou Taofa, Yuan Feng, et al. 2015. Petrogenesis of Dongguashan skarn-porphyry Cu-Au deposit related intrusion in the Tongling district, eastern China: Geochronological, mineralogical, geochemical and Hf isotopic evidence[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 53 ~ 70.
- Wang Yanbin, Liu Dunyi, Meng Yifeng, et al. 2004. SHRIMP U-Pb geochronology of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit in the Tongling ore district, Anhui[J]. *Geology in China*, 31(2): 169 ~ 173 (in Chinese).
- Wang Yuanlong, Wang Yan, Zhang Qi, et al. 2004. The geochemical characteristics of Mesozoic intermediate-acid intrusives of the Tongling area and its metallogenesis-geodynamic implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20(2): 325 ~ 338 (in Chinese).
- Wu Cailai, Gao Qianming, Guo Heping, et al. 2010. Zircon SHRIMP dating of intrusive rocks from the Tongguanshan ore-field in Tongling, Anhui, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84: 1 746 ~ 1 758 (in Chinese).
- Xie Jiancheng, Chen Si, Sun Weidong, et al. 2012. Geochemistry of Early Cretaceous adakitic rocks in Tongling region of Anhui Province: Constraints for rock- and ore-forming[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28 (10): 3 181 ~ 3 196 (in Chinese).
- Xie Jiancheng, Wang Yu, Li Quanzhong, et al. 2018. Petrogenesis and metallogenetic implications of Late Mesozoic intrusive rocks in the Tongling region, eastern China: A case study and perspective review[J].

- International Geology Review, 60(11~14): 1 361~1 380.
- Xie Jiancheng, Yang Xiaoyong, Sun Weidong, et al. 2012. Early Cretaceous dioritic rocks in the Tongling region, eastern China: Implications for the tectonic settings[J]. *Lithos*, 150: 49~61.
- Xiong Xiaolin, Keppler H, Audetat A, et al. 2011. Partitioning of Nb and Ta between rutile and felsic melt and the fractionation of Nb/Ta during partial melting of hydrous metabasalt [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 1 673~1 692.
- Xu Xiaochun, Lu Samming, Xie Qiaoqin, et al. 2008. SHRIMP zircon U-Pb dating for the magmatic rocks in Shizishan orefield of Tongling, Anhui province, and its geological implications[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82: 500~509 (in Chinese).
- Yang Xiaonan, Xu Zhaowen, Lu Xiancai, et al. 2011. Porphyry and skarn Au-Cu deposits in the Shizishan orefield, Tongling, East China: U-Pb dating and in-situ Hf isotope analysis of zircons and petrogenesis of associated granitoids[J]. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 182~193.
- Zhang Hong, Ling Mingxing, Liu Yulong, et al. 2013. High oxygen fugacity and slab melting linked to Cu mineralization: Evidence from Dexing porphyry copper deposits, southeastern China[J]. *Journal of Geology*, 121(3): 289~305.
- Zhu Xiaoqing, Wang Zhonggang, Huang Yan, et al. 2004. REE content and distribution in apatite and its geological tracing significance[J]. *Chinese Rare Earths*, 25(5): 41~46 (in Chinese).
- 杜杨松, 李顺庭, 曹毅, 等. 2007. 安徽铜陵铜官山矿区中生代侵入岩的形成过程——岩浆底侵、同化混染和分离结晶[J]. *现代地质*, 21(1): 71~77.
- 韩丽, 黄小龙, 李洁, 等. 2016. 江西大湖塘钨矿花岗岩的磷灰石特征及其氧逸度变化指示[J]. *岩石学报*, 32(3): 746~758.
- 刘锋, 杨富全, 李延河, 等. 2009. 新疆阿勒泰市阿巴宫铁矿磷灰石微量元素特征及矿床成因探讨[J]. *矿床地质*, 28(3): 251~264.
- 王彦斌, 刘墩一, 蒙义峰, 等. 2004. 安徽铜陵新桥铜-硫-铁-金矿床中石英闪长岩和辉绿岩锆石 SHRIMP 年代学及其意义[J]. *中国地质*, 31(2): 169~173.
- 王强, 许继峰, 赵振华, 等. 2003. 安徽铜陵地区燕山期侵入体的成因及其对深部动力学过程的制约[J]. *中国科学(D辑)*, 33(4): 323~334.
- 王元龙, 王焰, 张旗, 等. 2004. 铜陵地区中生代中酸性侵入岩的地球化学特征及其成矿-地球动力学意义[J]. *岩石学报*, 20(2): 325~338.
- 吴才来, 高前明, 国和平, 等. 2010. 铜陵地区铜官山矿田侵入岩锆石 SHRIMP 定年[J]. *地质学报*, 12: 1 746~1 758.
- 谢建成, 陈思, 孙卫东, 等. 2012. 安徽铜陵早白垩世埃达克质岩地球化学: 成岩成矿制约[J]. *岩石学报*, 28(10): 3 181~3 196.
- 徐晓春, 陆三明, 谢巧勤, 等. 2008. 安徽铜陵狮子山矿田岩浆岩锆石 SHRIMP 定年及其成因意义[J]. *地质学报*, 82(4): 500~509.
- 朱笑青, 王中刚, 黄艳, 等. 2004. 磷灰石的稀土组成及其示踪意义[J]. *稀土*, 25(5): 41~46.

附中文参考文献

常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: