

Advances on Mineral Genesis of Chlorite: A Review

Yiping Liu, Shaoying Zhang, Huafeng Zhang

Department of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing
Email: gsyipingliu@163.com

Received: Jun. 7th, 2016; accepted: Jun. 27th, 2016; published: Jun. 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

As an important phyllosilicate, chlorite can be found in various geological environments. Its genetic mineralogical characteristics can provide important information for the formation conditions, leading it to be a significant typomorphic mineral. Therefore, the aim of this study is to give a review on some progresses on mineral genesis of chlorite. Finally, we applied viable methods to analyze natural cases of the Tongkuangyu porphyry copper deposit from the Zhongtiao Mountain and Naruo porphyry copper deposit from Tibet. Based on ore mineral assemblages and trapped fluid inclusion data, we would analyze the estimated results of chlorite temperatures, oxygen fugacity and sulfur fugacity to discuss the congruency of formation conditions between chlorite and metallogenesis, and consequently test the reliability and applicability of these methods.

Keywords

Chlorite, Mineral Genesis, Thermometer, Oxygen Fugacity and Sulfide Fugacity

绿泥石的成因矿物学研究综述

刘焱平, 张少颖, 张华锋

中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京
Email: gsyipingliu@163.com

收稿日期: 2016年6月7日; 录用日期: 2016年6月27日; 发布日期: 2016年6月30日

摘要

绿泥石作为重要的层状硅酸盐可以形成并稳定在不同地质作用和条件下。其成因矿物学特点又能够反演约束形成时的物理化学条件,因此是一种重要的标型矿物。为此,本文对前人的最新研究成果进行简要评述,并对山西中条山铜矿峪和西藏拿诺斑岩铜矿成矿期绿泥石数据进行重新计算和分析。结合矿区矿物组合特征与流体包裹体数据,探讨分析绿泥石形成条件与成矿作用条件的吻合性,从而分析方法的可靠性和应用性。

关键词

绿泥石, 成因矿物学, 温度计, 氧逸度和硫逸度

1. 引言

绿泥石属层状镁、铁铝硅酸盐矿物,其基本结构由 2:1 层和层间氢氧化物层组成,一般晶体化学式可表示为 $(R_x^{2+}R_y^{3+}\square_{6-x-y})_6^{VI}(Si_zR_{4-z}^{3+})_4^{IV}O_{10}(OH)_8$,其中 R^{2+} 代表二价阳离子, R^{3+} 代表三价阳离子, \square 代表八面体空位[1]。该矿物可稳定存在于较宽的温度范围内并产出于多种地质环境之中,如成岩作用,低-高级变质作用及热液蚀变作用[2]-[4]。绿泥石的化学成分,伴随三种主要的阳离子替换: $Fe^{2+}\leftrightarrow Mg$ 、契尔马克替换 $Al^{IV}Al^{VI}\leftrightarrow Si$ (Mg, Fe^{2+})、二八-三八面体替换 $3(Mg, Fe^{2+})\leftrightarrow \square + 2Al^{VI}$ (\square 代表八面体空位),变化范围大,对压力、温度、全岩成分及所处环境的物理化学性质等非常敏感[4][5],因此能够反演其形成时的物理化学条件,有着重要的标型意义。

绿泥石早期的分类主要基于绿泥石的成分[6]-[8],因为名称繁多且无成因意义、无结构信息等缺点,已不再使用。目前较为合理的方案从结构及成分上对绿泥石进行分类和命名[9][10]。

除成分的变化外,绿泥石结构的多变性也是广受关注的问题之一。前人研究表明绿泥石结构的转化对形成温度、环境(如成岩/变质级别)都具有重要的指示意义[11]-[16],许多学者在绿泥石多型温度计的实现上曾作过许多努力并取得一定的认识,如:IIbb 多型的出现可能指示一个 150°C~200°C 及以上的环境[11](Hays, 1970),但至今这种关系难以定量地表达。

在地质温度计方面,绿泥石的有关研究在过去的 30 年里不断有新的发展[17]。De Caritat *et al.* (1993)充分总结了绿泥石结构多型与温度、经验性温度计、六组分固溶体模型[18]及碳酸盐-绿泥石平衡温度计[19]等,并针对后者进行了对比。最近, Yavuz *et al.* (2015)对经验性温度计进行了总结并提供了一个了计算机算法程序(WinCcac),用于绿泥石晶体化学式及形成温度(经验性)的计算。然而,对绿泥石温度计的探讨不止于此。绿泥石固溶体模型方面,自 Walshe (1986)研究之后,在该领域的研究和讨论仍在不断的进展[4][5][17][20]-[23],这是针对 De Caritat *et al.* (1993)的总结需要补充的。Yavuz *et al.* (2015)虽然对经验性温度计作了足够详细的总结,但没有进行相关的验证,也未对较新的固溶体模型温度计进行讨论。除基于铝成分的温度计外,还有基于绿泥石结构研究(XRD)的面网间距温度计[24]以及绿泥石结晶度温度计[25],由于时间、侧重点等原因,前人的总结也未能涉及。除此之外,绿泥石还可用于估算其形成的氧逸度、硫逸度等物理化学条件[18][26],目前运用得仍较少。基于绿泥石成因矿物学领域研究的长足进展及其重要性,本文在 De Caritat *et al.* (1993)和 Yavuz *et al.* (2015)的基础上,主要针对绿泥石的分类和物理化学条件反演方面的研究进展进行简要评述。

2. 绿泥石的分类

基于绿泥石中发生的大量替换关系,早期学者提出过一种复杂的命名方法,该法基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ 值和四面体位置上 Si-Al 替换两个参数[6]-[8],即许多文献中运用的 $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ - Si_{IV} 绿泥石成分分类图解(如图 2(a), Deer *et al.*, 1962 分类图解)。这种方法基于 $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ 和 Si_{IV} 对应点的位置对绿泥石进行分类,不具有成因意义,也不能提供绿泥石的结构信息[27] [28],因此,已被国际黏土研究协会(AIPEA)命名委员会废除[27],而采纳 Bayliss (1975)简化三八面体绿泥石命名的建议,即三八面体绿泥石应根据主要出现的八面体二价阳离子命名,推荐的名称为斜绿泥石(Mg 主导)、鲕绿泥石(Fe^{2+}),镍绿泥石(Ni)及锰铝绿泥石(Mn^{2+}) [29]。Bailey (1988)补充了一个端元 baileychlore (Zn) [30]。但是,采用 Bayliss (1975)的命名方法会导致许多端元组分没有名称。Wiewióra & Weiss (1990)认为二价、三价阳离子的分布是导致绿泥石结构差异的决定性因素,八面体空位也是绿泥石分类的基础[9],据此提出一种新的既考虑化学成分又考虑矿物结构的分类方案(图 2(b)), Zane & Weiss (1998)在此基础上再将绿泥石分类方案简化,利用三角分类图解首先确定绿泥石结构类型,接着确定绿泥石命名[10] (图 2(c))。

3. 绿泥石的结构多型

2:1 层和层间氢氧化物层之间的定位定向关系(或叠层顺序)的多样性是导致绿泥石多型的原因。Bailey & Brown (1962)提出 6 组(每组 2 种)理论上可能存在的层-夹层组合(Iaa、Iab、Ibb、IIaa、IIab、IIbb, I、II 指示层间八面体片的定向方式, a 或 b 指示层间八面体片与 2:1 层之间的相对位置,第一个字母相对于下部的 2:1 层,第二个字母相对于上部的 2:1 层),其中 4 种已在自然界中发现(IIbb, Ibb, Iab, Iaa。以常见度排序,向右减少) [3] [30], Hayes (1970)针对高度无序的绿泥石提出增加一种堆积方式 Ib_d [11]。

温度被公认为影响绿泥石多型转化的主导因素。许多学者对绿泥石多型的温度指示意义进行了讨论,如: Hayes (1970)提出沉积岩中绿泥石多型随温度的演化序列: $\text{Ib}_d \rightarrow \text{Iab} (\beta = 97^\circ) \rightarrow \text{Ibb} (\beta = 90^\circ) \rightarrow \text{Ibb} (\beta = 97^\circ)$, 反映一个稳定性(有序性)逐渐增加的过程,并推断 $\text{Ibb} (\beta = 90^\circ) \rightarrow \text{Ibb} (\beta = 97^\circ)$ 的转化温度在 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 之间。Weaver *et al.* (1984)研究了沉积/变质岩石中的绿泥石,提出 Iaa 型存在的温度可高达 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ (推测),基于此, Iaa 型稳定存在的温度可能介于 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 之间。Walker (1989)研究了低级变质岩中的绿泥石(全为 IIbb 型),认为 IIbb 型绿泥石稳定存在的最低温度等于围岩变质的最低温度: $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ (据生物化石和矿物组合推断),与 Weaver *et al.* (1984)推论不符, Walker 解释为细粒岩石中绿泥石多型的演化可能不只取决于温度,还受孔隙压力和时间的影 响。王勇生等(2004)研究了郯庐断裂带糜棱岩化过程中的绿泥石,结果显示交代其他矿物而产生的绿泥石为 II 型绿泥石,而在流体中直接结晶的绿泥石初始为 I 型绿泥石,认为前者与温度具有更好的对应关系。Schmidt & Livi (2015)认为 Ibb 型绿泥石的出现指示温度低于 300°C [11]-[16]。

多型对成岩、变质级别的指示,如: Karpova (1969) [31]证明了陆生石炭系岩石中,随着埋深的增加, $\text{Fe } 7\text{ÅIbb} (\beta = 90^\circ) \rightarrow \text{Fe } 14\text{ÅIbb} (\beta = 90^\circ) \rightarrow \text{Mg-Fe } 14\text{ÅIIbb} (\beta = 97^\circ)$ 之间的转化,说明随着成岩作用级别的增加,逐渐由 I 型转化为 II 型,并在该过程中 Fe 减少而 Mg 增加的变化趋势。Schmidt & Livi (2015)对亚绿片岩相砂岩中绿泥石的研究显示,层序堆积的有序性随着变质级别的升高而升高[15] [32]。

绿泥石结构多型与温度之间的关系,目前仍处于定性研究的阶段,本文将不再作更深入的评述。

4. 地质温度计

4.1. 经验性温度计

经验性绿泥石温度计(或铝成分温度计),是最早由 Cathelineau & Nieva (1985)根据绿泥石 Al^{IV} 含量与

温度之间具有良好的线性关系而拟合出的, 后经其他学者校正而衍生出的一系列计算绿泥石形成温度的线性公式。

Cathelineau & Nieva (1985)发现 Los Azufres 地热系统中绿泥石的 Al^{IV} 含量与其结晶温度具有很好的线性关系[28], 据此首次拟合出绿泥石经验性地质温度计:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 212\text{Al}^{\text{IV}} + 18 \left(\text{Al}^{\text{IV}} \text{以14个氧原子计算, 下同} \right)$$

Kranidiotis & MacLean (1987)指出绿泥石的温度不只与 Al^{IV} 有关, 还与 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 有关, 对 Cathelineau & Nieva (1985)的公式进行了修正, 提出绿泥石铝饱和条件下的温度计[32]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 212 \left(\text{Al}^{\text{IV}} + 0.35 \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} \right) + 18$$

Cathelineau (1988)则基于新的分析, 将公式修正为:

$$T(^{\circ}\text{C}) = -61.92 + 321.98 \left(\text{Al}^{\text{IV}} \right)$$

并认为绿泥石形成温度与 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 值关系甚微而未纳入计算[33]。

Jowett (1991)指出 Kranidiotis & MacLean (1987)未考虑在相似温度下的其他绿泥石的成分, 对其公式的准确性提出了质疑, 并提出了使用条件为 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < 0.6$ 、 $150^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$ 的温度计[34]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 319 \left(\text{Al}^{\text{IV}} + 0.1 \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} \right) \right) - 69$$

Zane & Fyfe (1995)对热液型 Cu(Au)矿床的研究显示, 绿泥石的 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 值自围岩至矿体逐渐升高, 若利用 Cathelineau & Nieva (1985)温度计计算, 富铁的绿泥石将具有异常高的形成温度, 因此 Zane & Fyfe (1995)同样对 Al^{IV} 进行了校正, 获得以下公式[35]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 212.4 \left[\text{Al}^{\text{IV}} - 0.44 \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} - 0.34 \right) \right] + 17.5$$

Xie *et al.* (1997)研究了 Barberton 绿岩带变质火山岩(玄武岩、安山岩)样品中的绿泥石, 探讨全岩对绿泥石成分的影响, 利用 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 对 Al^{IV} 进行校正, 并将 Cathelineau (1988)温度计以 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0.31$ 为界划分为两种情况[36]:

当 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) < 0.31$ 时:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 321.98 \left[\text{Al}^{\text{IV}} + 1.33 \times \left(0.31 - \frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} \right) \right] - 61.92$$

当 $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) > 0.31$ 时:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 321.98 \left[\text{Al}^{\text{IV}} - 1.33 \times \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} - 0.31 \right) \right] - 61.92$$

El-Sharkawy (2000)针对绿片岩相变质超基性岩中的绿泥石, 也根据 $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ 的线性关系提出一个了校正公式[37]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 212.4 \left(\text{Al}^{\text{IV}} - 0.24 \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Mg}} - 0.163 \right) \right) + 17.5$$

类似地, De Caritat *et al.* (1993)也讨论过绿泥石 Si^{IV} 和 Σ^{VI} (八面体阳离子总数)与形成温度之间的关系,

其中 $\text{Si}^{\text{IV}}-T$ 线性关系较差, $\Sigma^{\text{VI}}-T$ 线性关系较好但通用性不强[3]。实际上, 这两种关系应该是 $\text{Al}^{\text{IV}}-T$ 关系的衍生产物, 这里将不再列举。

4.2. 面网间距温度计

Battaglia (1999) 基于对绿泥石的 XRD 研究, 发现绿泥石的(001)底面间距与结晶温度之间存在很好的线性关系[24], 拟合出公式:

$$d_{001}(0.1 \text{ nm}) = 14.339 - 0.0017T(^{\circ}\text{C})$$

在仅有电子探针数据的情况下, 根据 Rausell-Colom *et al.* (1991) 提出, 后经 Nieto (1997) 修正的方法, 也可将探针数据转化为 d_{001} [38] [39]:

$$d_{001}(0.1 \text{ nm}) = 14.339 - 0.1155\text{Al}^{\text{IV}} - 0.02\text{Fe}^{2+}$$

4.3. 绿泥石结晶度温度计

Rae *et al.* (2011) 研究了 Rotokawa 地热田蚀变安山岩中绿泥石的成分及结晶度特征, 结合 Cathelineau (1988) 温度计, 探讨了绿泥石结晶度与形成温度之间的关系, 发现形成温度与结晶度比值 R ($R = \text{ChC}_{(001)}/\text{ChC}_{(002)}$) 存在良好的线性关系, 由此获得公式[25]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 333.49 - 50.126 * R$$

4.4. 白云母 - 绿泥石温度计

据王勇生等(2005)的总结, Котров (1975) 基于共存的绿泥石和白云母之间 Al^{VI} 的分配特征, 提出绿泥石 - 白云母温度计, 其精度为 $\pm 20^{\circ}\text{C} \sim \pm 60^{\circ}\text{C}$, 公式如下:

$$X_{\text{Al}}^{\text{Chl}} = \frac{\text{Al}^{\text{VI}}}{\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Ti}}$$

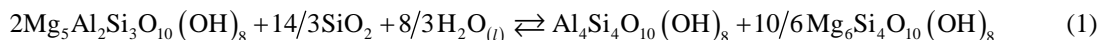
$$X_{\text{Al}}^{\text{Ms}} = \frac{\text{Al}^{\text{VI}}}{\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{Ti}}$$

参数 $X_{\text{Al}}^{\text{Chl}}$ 和 $X_{\text{Al}}^{\text{Ms}}$ 分别指绿泥石和白云母中 Al^{VI} 与所有六次配位的阳离子的比值, 将以上两个值投于绿泥石 - 白云母 Al 分配等温线图上(图 1), 即可获得白云母与绿泥石的形成温度[40] [41]。

4.5. 热力学温度计

经验性温度计以其简单方便而广受运用, 但是其适用性局限在中 - 低温范围, 若超越 $25^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 范围, 其精度就值得商榷了[3], 而 Vidal *et al.* (2001) 甚至认为它们只适用于 300°C 以下的情况[20]。另有学者指出, 经验性温度计不考虑绿泥石中三种主要的阳离子置换, 它们仅适用于绿泥石化学成分与提出这些温度计的绿泥石的化学成分相近的情况[5]。

Walshe (1986) 利用 Salton Sea、Broadlands 等地热系统中绿泥石成分 - 温度数据, 建立了六组分固溶体模型[18], 计算在假定压力条件下绿泥石 + 石英平衡体系中绿泥石的形成温度, 其反应式如下:



计算公式为:

$$\lg K_1 = \lg \frac{a_5 \cdot a_1^{\frac{10}{6}}}{a_2^2}$$

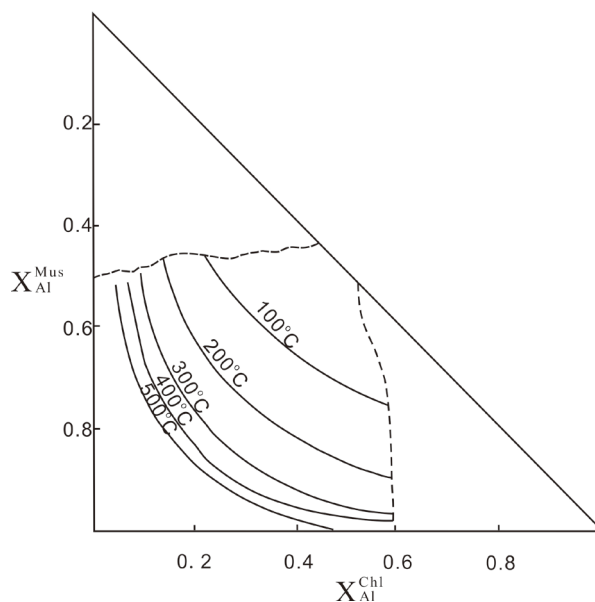
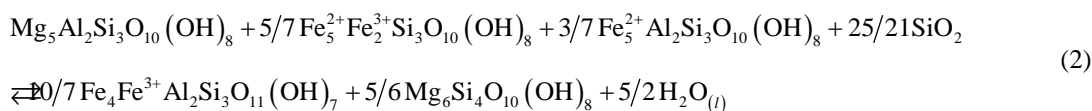


Figure 1. Isothermal lines of Al partition between coexisting chlorite and muscovite (after Котоб, 1975; Wang *et al.*, 2005)
图 1. 共存的绿泥石 - 白云母 Al 分配等温线图(据 Котоб, 1975, 底图据王勇生等, 2005)

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1626 / (6.542 + 1/3 \log K_1) - 273$$

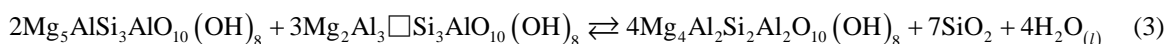


计算公式为:

$$\lg K_2 = \lg \frac{a_6^{10} \cdot a_1^5}{a_2 \cdot a_4^5 \cdot a_3^3}$$

(活度 a_i 的计算参考表 1, 下同)。

Vidal *et al.* (2001) 提出, Walshe (1986) 的模型未经 $T > 400^{\circ}\text{C}$, $P > 5 \text{ kbar}$ 的情况验证, 并重新选择了 4 个绿泥石端元来描述 $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 25 \text{ kbar}$ 范围内石英 + 绿泥石组合的平衡[20], 其反应式为:



计算公式为:

$$\lg K_3 = \lg \frac{a_{\text{crdp}}^4}{a_{\text{clin}}^2 \cdot a_{\text{sud}}^3}$$

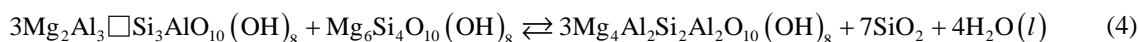
$$T(^{\circ}\text{C}) = 1 / \left(0.00187 - 1.114 \times 10^{-4} \log K_3 \right) - 273$$

该模型对绿泥石的成分有限制, 即 $\text{Si} < 3 \text{ apfu}$ (14 个 O 原子)。

Inoue *et al.* (2009) 在 Walshe (1986)、Vidal *et al.* (2001)、De Caritat *et al.* (1993) 及 Hillier & Velde (1991) 的研究的基础上, 新选了 4 个端元并建立一个新的热力学模型, 并讨论了 Fe^{3+} 含量对估算绿泥石形成温度的影响[4], 其反应式如下:

Table 1. Chlorite components and ideal activities used in thermodynamic models
表 1. 各模型的端元及理想活度

端元	结构式	理想活度
Walshe, 1986		
C1	$[\text{Mg}_6][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_1 = k_1 (X_{\text{Mg},\text{O}})^6 (X_{\text{Si},\text{T}})^2$
C2	$[\text{Mg}_5\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}$	$a_2 = k_2 (X_{\text{Mg},\text{O}})^5 X_{\text{Al},\text{O}} X_{\text{Si},\text{T}} X_{\text{Al},\text{T}}$
C3	$[\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_3 = k_3 (X_{\text{Fe}^{2+},\text{O}})^5 X_{\text{Al},\text{O}} X_{\text{Si},\text{T}} X_{\text{Al},\text{T}}$
C4	$[\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}^{3+}][\text{Si}_3\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_4 = k_4 (X_{\text{Fe}^{2+},\text{O}})^5 X_{\text{Fe}^{3+},\text{O}} X_{\text{Si},\text{T}} X_{\text{Fe}^{3+},\text{T}}$
C5	$[\text{Al}_4][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_5 = k_5 (X_{\square,\text{O}})^2 (X_{\text{Al},\text{O}})^4 (X_{\text{Si},\text{T}})^2$
C6	$[\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{11}(\text{OH})_7$	$a_6 = k_6 (X_{\text{Fe}^{2+},\text{O}})^4 X_{\text{Fe}^{3+},\text{O}} X_{\text{Al},\text{O}} X_{\text{Si},\text{T}} X_{\text{Al},\text{T}}$
Vidal <i>et al.</i> , 2001		
Clin	$[\text{Mg}_5\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_1 = k_1 (X_{\text{Mg},\text{M}1})(X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Si},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{T}2})$
Chm	$[\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_2 = k_2 (X_{\text{Fe},\text{M}1})(X_{\text{Fe},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Si},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{T}2})$
Sud	$[\text{Mg}_2\text{Al}_3\square][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_3 = k_3 (X_{\square,\text{M}1})(X_{\text{Al},\text{M}2+\text{M}3})^2 (X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^2 (X_{\text{Si},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{T}2})$
Crdp	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2][\text{Si}_2\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_4 = k_4 (X_{\text{Al},\text{M}1})(X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Al},\text{T}2})^2$
Inoue <i>et al.</i> , 2009		
Afch	$[\text{Mg}_6][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_1 = k_1 \cdot (X_{\text{Mg},\text{O}})^6 \cdot (X_{\text{Si},\text{T}})^2$
Crdp	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2][\text{Si}_2\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_2 = k_2 (X_{\text{Mg},\text{O}})^4 (X_{\text{Al},\text{O}})^2 (X_{\text{Al},\text{T}})^2$
Chm	$[\text{Fe}_5^{2+}\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_3 = k_3 \cdot (X_{\text{Fe}^{2+},\text{O}})^5 \cdot X_{\text{Al},\text{O}} \cdot X_{\text{Si},\text{T}} \cdot X_{\text{Al},\text{T}}$
Sud	$[\text{Mg}_2\text{Al}_3\square][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_4 = k_4 (X_{\text{Mg},\text{O}})^2 (X_{\text{Al},\text{O}})^3 (X_{\square,\text{O}})(X_{\text{Si},\text{T}})(X_{\text{Al},\text{T}})$
Bourdelle <i>et al.</i> , 2013		
Mg-Chl S	$[\text{Mg}_6][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_1 = (X_{\text{Si},\text{T}2})^2 (X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Mg},\text{M}1+\text{M}4})^2$
Fe-Chl S	$[\text{Fe}_6][\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_2 = (X_{\text{Si},\text{T}2})^2 (X_{\text{Fe},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Fe},\text{M}1+\text{M}4})^2$
Mg-Am	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2][\text{Si}_2\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_3 = (X_{\text{Al},\text{T}2})^2 (X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Al},\text{M}1+\text{M}4})^2$
Fe-Am	$[\text{Fe}_4\text{Al}_2][\text{Si}_2\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_4 = (X_{\text{Al},\text{T}2})^2 (X_{\text{Fe},\text{M}2+\text{M}3})^4 (X_{\text{Al},\text{M}1+\text{M}4})^2$
Mg-Sud	$[\text{Mg}_2\text{Al}_3\square][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_5 = 256 (X_{\text{Si},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{M}1+\text{M}4})(X_{\square,\text{M}1+\text{M}4})(X_{\text{Mg},\text{M}2+\text{M}3})^2 (X_{\text{Al},\text{M}1+\text{M}4})^2$
Fe-Sud	$[\text{Fe}_2\text{Al}_3\square][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_6 = 256 (X_{\text{Si},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{T}2})(X_{\text{Al},\text{M}1+\text{M}4})(X_{\square,\text{M}1+\text{M}4})(X_{\text{Fe},\text{M}2+\text{M}3})^2 (X_{\text{Al},\text{M}2+\text{M}3})^2$
Lanari <i>et al.</i> , 2014		
Ames	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2][\text{Si}_2\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_1 = (x_{\text{Mg}}^{\text{M}23})^4 x_{\text{Al}}^{\text{M}1} (x_{\text{Al}}^{\text{T}2})^2$
Clin	$[\text{Mg}_5\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_2 = 4 (x_{\text{Mg}}^{\text{M}23})^4 x_{\text{Mg}}^{\text{M}1} x_{\text{Al}}^{\text{T}2} x_{\text{Si}}^{\text{T}2}$
Daph	$[\text{Fe}_5\text{Al}][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_3 = 4 (x_{\text{Fe}}^{\text{M}23})^4 x_{\text{Mg}}^{\text{M}1} x_{\text{Al}}^{\text{T}2} x_{\text{Si}}^{\text{T}2}$
Sud	$[\text{Mg}_2\text{Al}_3\square][\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	$a_4 = 64 (x_{\text{Al}}^{\text{M}23})^2 (x_{\text{Mg}}^{\text{M}23})^2 x_{\text{Va}}^{\text{M}1} x_{\text{Al}}^{\text{T}2} x_{\text{Si}}^{\text{T}2}$

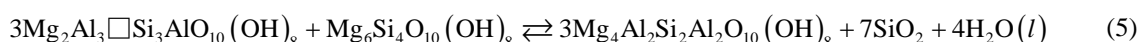


计算公式为:

$$\lg K_4 = \frac{a_{\text{crdp}}^3}{a_{\text{sud}}^3 \cdot a_{\text{Afch}}}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1 / \left(0.00293 - 5.13 \times 10^{-4} \log K_4 + 3.904 \times 10^{-5} (\log K_4)^2 \right)$$

Bourdelle *et al.* (2012)在高空间分辨率条件下检验 Inoue *et al.* (2009)温度计, 发现仍有部分结果不吻合, 可能是难以获得纳米级的 Fe^{3+} 含量导致的[42], 因此 Bourdelle *et al.* (2013)在上述学者的基础上又提出一个不需要估计 Fe^{3+} 含量的六组分固溶体模型($T < 350^{\circ}\text{C}$, $P < 4$ kbar), 反应式与 Inoue *et al.* (2009)相同:

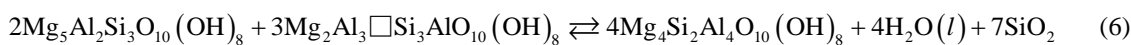


计算公式为:

$$\lg K_5 = \frac{a_{\text{Mg-Am}}^3}{a_{\text{Mg-ChS}} \cdot a_{\text{Mg-Sud}}^3}$$

$$T(^{\circ}\text{C}) = 9400 / (23.4 - \log K_5) - 273$$

Lanari *et al.* (2014)为使绿泥石固溶体模型具有更大温度范围的兼容性, 提出一个新的4端元热力学模型, 并针对有无 Fe^{3+} 含量给出两个计算温度的公式[23], 其反应式如下:



计算公式:

$$\lg K_6 = \lg \frac{a_{\text{ames}}^4}{a_{\text{clin}}^2 \cdot a_{\text{sud}}^3}$$

$$\text{考虑 } \text{Fe}^{3+}: T(^{\circ}\text{C}) = 172341 / (-R \log K_6 + 315.149) - 273.15$$

$$\text{Fe}_{\text{total}} = \text{Fe}^{2+}: T(^{\circ}\text{C}) = (203093 + 4996.99P(\text{kbar})) / (-R \log K_6 + 455.782) - 273.15$$

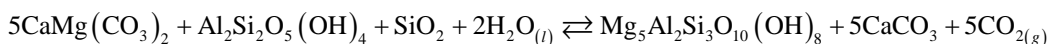
该模型的使用条件是: $\text{Si} < 3$ apfu。

由于热力学温度计的计算过程复杂, 而且热力学模型和成分端元的热力学数据的有效获得等因素会对使用者造成很大的困难, 为此, Boudelle & Cathelineau (2015)提出一种图解工具, 将 Inoue *et al.* (2009)和 Bourdelle *et al.* (2013)两个热力学模型转化成了直观的 T - R^{2+} - Si 图解, 既可用绿泥石的成分反应其温度, 反过来, 也根据绿泥石的温度反应其成分所在范围[17] (图 5)。

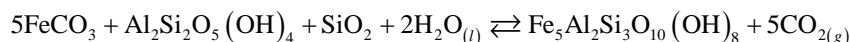
4.6. 绿泥石 - 碳酸盐平衡地质温度计

Hutcheon *et al.* (1980)基于黏土 - 碳酸盐矿物之间的平衡提出一种新的热力学模型来计算绿泥石的形成温度, 其计算方法实质上属“热力学温度计”, 但以不同的矿物组合与上述热力学温度计(绿泥石 + 石英)相区别。该模型针对流体相中共存(生)的绿泥石 + 高岭石 + 碳酸盐矿物组合, 给出该组合平衡温度的最大估计[19], 反应式如下:

1) 白云石 + 高岭石 + 绿泥石 + 方解石组合:

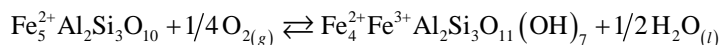


2) 菱铁矿 + 高岭石 + 绿泥石组合:

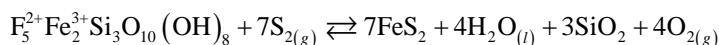


5. 氧逸度、硫逸度

Walshe (1986)提出的六组分固溶体模型, 在用于计算平衡体系中绿泥石形成温度的同时, 还可计算绿泥石形成的氧逸度、硫逸度[18]。计算氧逸度的反应式如下:

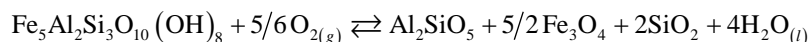


硫逸度的计算, 以石英 + 绿泥石 + 黄铁矿平衡体系为例:

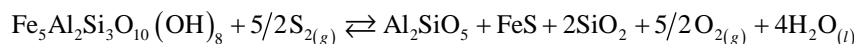


Bryndzia & Scott (1987)同样提出一个固溶体模型, 在具有绿泥石 + 石英 + $\text{Al}_2\text{SiO}_5 \pm$ 氧化物 \pm 硫化物组合的条件下, 用绿泥石的成分估算其形成的氧逸度、硫逸度[26], 反应式如下:

氧逸度:



硫逸度(以磁黄铁矿为例):



该模型适用条件为中 - 高级变质环境, 具有必要的矿物组合且绿泥石不具有明显的 Fe^{3+} 含量。

6. 实例分析

本文以两个铜矿床中最新获得的与成矿过程有关的绿泥石成份为例, 分析评述各种温度计和氧逸度、硫逸度的估算情况。

孙军刚等(2015)研究了山西铜矿峪铜矿床中的绿泥石特征, 将绿泥石划分为四类: I-与石英硫化物脉共(伴)生型、II-与方解石硫化物脉共(伴)生型、III-斑岩中蚀变型及 IV-围岩蚀变带中蚀变型[43]。杨超等(2015)研究了西藏拿若斑岩型铜(金)矿床中的绿泥石特征, 并划分为三类: I-角砾岩筒中作为胶结物的绿泥石、II-斑岩体中的蚀变绿泥石、III-长石石英砂岩中石英颗粒间的绿泥石[44]。为了便于比较, 本文重新依据其数据计算了绿泥石的形成温度并对具有特定矿物组合的绿泥石分别估算了流体的氧逸度和硫逸度。

6.1. 分类

从以往 Deer *et al.* (1962)基于成分的详细分类方案来看, 铜矿峪铜矿床和拿若斑岩型铜(金)矿床中的绿泥石基本上都属于蠕绿泥石和密绿泥石(图 2(a))。以 Wiewióra & Weiss (1990)基于成分和结构(如八面体空位)的分类方案来看, 两个矿床的绿泥均属三八 - 三八面体绿泥石, 成分上铜矿峪铜矿床绿泥石更靠近斜绿泥石端元, 而后者更接近透绿泥石端元, 两个矿床中的绿泥石以八面体阳离子数(R^{2+})有较明显的区别(图 2(b))。相似地, 在 Zane & Weiss (1998)三角图解中, 两个矿床的绿泥石都属于 I 型三八面体绿泥石, 更进一步地, 八面体位置占主导的二价阳离子可将绿泥石具体命名, 如铜矿峪铜矿床以 Mg 在八面体位置占优势, 可称为 Mg 绿泥石, 拿若斑岩型矿床中的绿泥石则 Fe 绿泥石和 Mg 绿泥石各占一部分(图 2(c))。

6.2. 温度

一般来说, 经验性温度计没有特别严苛的前提条件, 所以多数都可以用来计算对比。热力学温度计

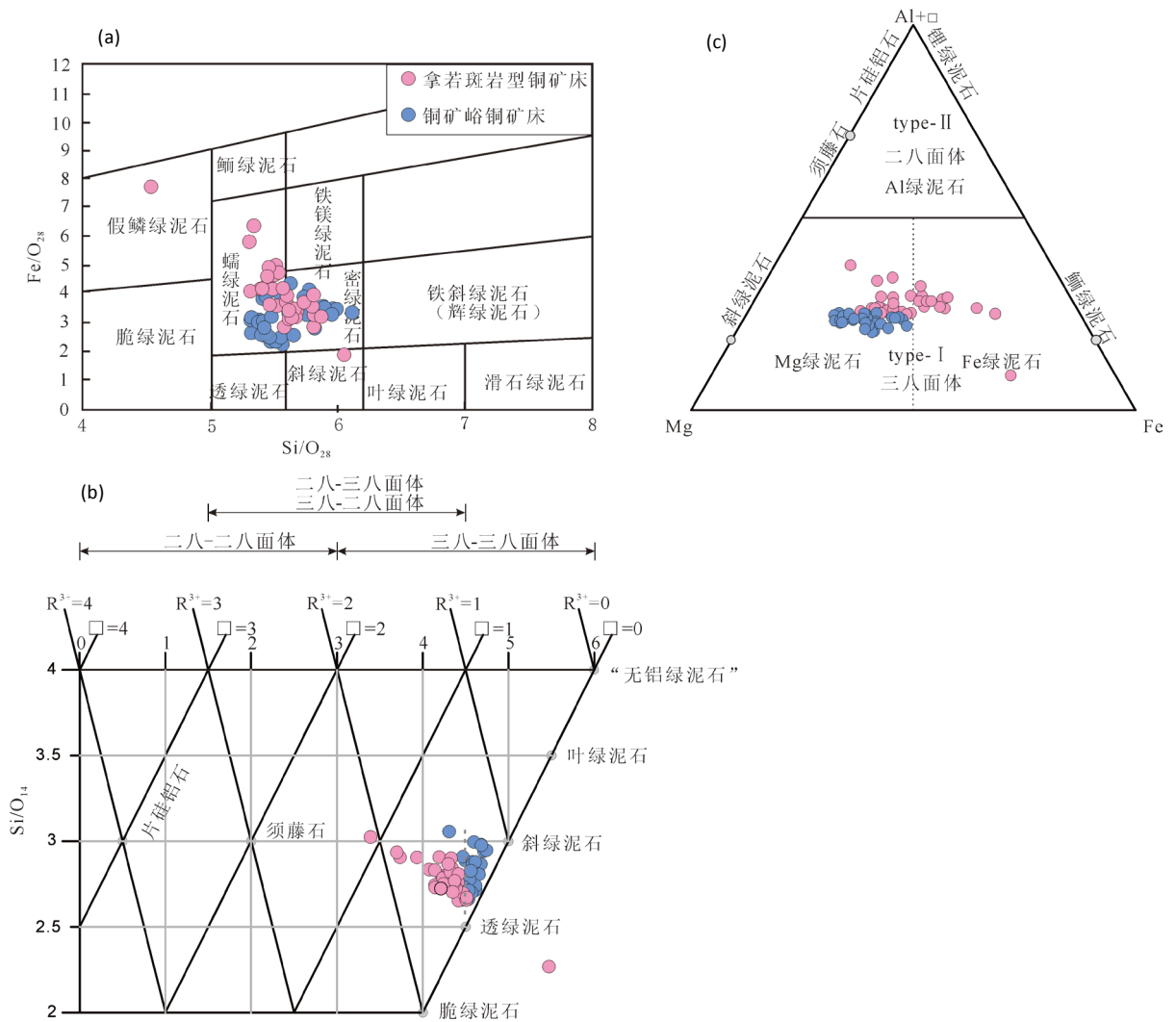


Figure 2. (a) Plot of chlorites in the R^{2+} vs. Si diagram (after Wiewióra & Weiss, 1990. The name “Al-free” chlorite after Inoue *et al.*, 2009); (b) Plot of chlorites in the R^{2+} vs. Si diagram (after Wiewióra & Weiss, 1990); (c) Compositional diagram for chlorites in the $Al+\square$ -Mg-Fe ternary diagram (after Zane and Weiss, 1998)

图 2. (a) 绿泥石 Si-Fe 分类图解(据 Deer *et al.*, 1962); (b) 绿泥石 R^{2+} -Si 分类图解(据 Wiewióra & Weiss, 1990, “无铝绿泥石”参考 Inoue *et al.*, 2009 翻译而来,指端元 $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$); (c) 绿泥石 $Al+\square$ -Mg-Fe 图解(据 Zane & Weiss, 1998)

则在适用性上有一定局限。首先,得具有石英 + 绿泥石矿物组合。其次,部分还对 Si 含量有限制(如 Vidal *et al.* (2001)和 Lanari *et al.* (2014)两个模型都要求 $Si < 3$ apfu)。本文选择没有后一限制且提出时间较近又不用考虑 Fe^{3+} 含量的 Bourdelle *et al.* (2013)模型。本文分别采用了经验性温度计、面网间距温度计和热力学温度计等方法对上述两个矿床中的绿泥石进行计算。经验性温度计包括 Cathelineau & Nieva (1985) (图 3(a), 图 4(a))、Cathelineau (1988) (图 3(b), 图 4(b))、Kranidiotis & MacLean (1987) (图 3(c), 图 4(c))、Jowett (1991) (图 3(d), 图 4(d))、Zane & Fyfe (1995) (图 3(e), 图 4(e))、Xie *et al.* (1997) (图 3(f), 图 4(f))及 El-Sharkawy (2000) (图 3(g), 图 4(g))面网间距温度计 Battaglia (1999) (图 3(h), 图 4(h)), 以及热力学温度计 Bourdelle *et al.* (2013) (图 3(i)、图 4(i)) (外加 Bourdelle *et al.* 2013 和 Inoue *et al.* 2009 两个模型的温度图解, 见图 5)。需要说明的是, Kranidiotis & MacLean (1987)温度计要求绿泥石具有绿泥石饱和环境, 铜

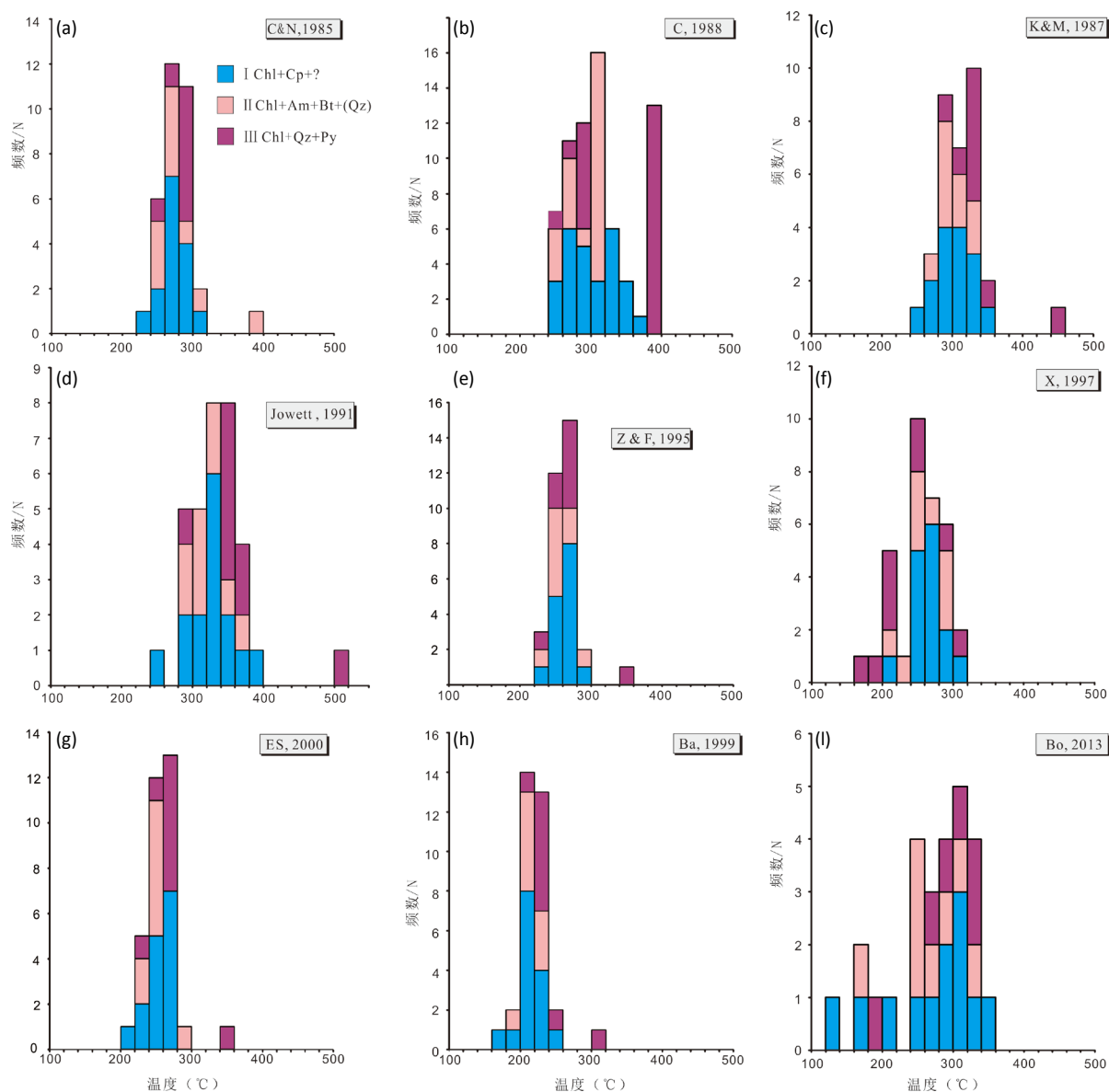


Figure 3. Distribution histogram of chlorite formation temperature from Naruo porphyry copper deposit (geothermometer used here are Cathelineau & Nieva, 1985 (C&N, 1985); Cathelineau, 1988 (C, 1988); Kranidiotis & MacLean, 1987 (K&M, 1987); Jowett, 1991 (J, 1991); Zane & Fyfe, 1995 (Z & F, 1995); Xie *et al.*, 1997 (X, 1997); El-Sharkawy, 2000 (ES, 2000); Battaglia, 1999 (Ba, 1999); Bourdelle *et al.*, 2013 (Bo, 2013))

图 3. 西藏拿若斑岩型铜矿床绿泥石形成温度直方图(所用温度计为 Cathelineau & Nieva, 1985 温度计(C&N, 1985); Cathelineau, 1988 温度计(C, 1988)为; Kranidiotis & MacLean, 1987 温度计(K&M, 1987); Jowett, 1991 温度计(J, 1991); Zane & Fyfe (1995)温度计(Z & F, 1995); Xie *et al.*, 1997 温度计(X, 1997); El-Sharkawy (2000)温度计(ES, 2000); Battaglia, 1999 温度计(Ba, 1999); Bourdelle *et al.*, 2013 温度计(Bo, 2013))

矿峪铜矿床中的绿泥石多交代黑云母, 且各类绿泥石基本都伴有绢云母化[43], 所以可认为其处于一个铝饱和的环境。拿若斑岩型铜矿床中的绿泥石因不能获得详细的岩相学描述, 这里虽然也一并计算, 但仅供参考。同样地, 热力学温度计要求石英 + 绿泥石矿物组合, 除铜矿峪矿床中 I 型和拿若斑岩型矿床中 III 型能确定符合条件之外, 其余不详, 这里也均一同计算。矿物组合模糊的数据仅供参考。在温度计算过程中, 绿泥石总铁含量 Fe_{total} 都被视为 Fe^{2+} , 尽管是否考虑 Fe^{3+} 及 Fe^{3+} 含量的准确性对估算温度结果有影

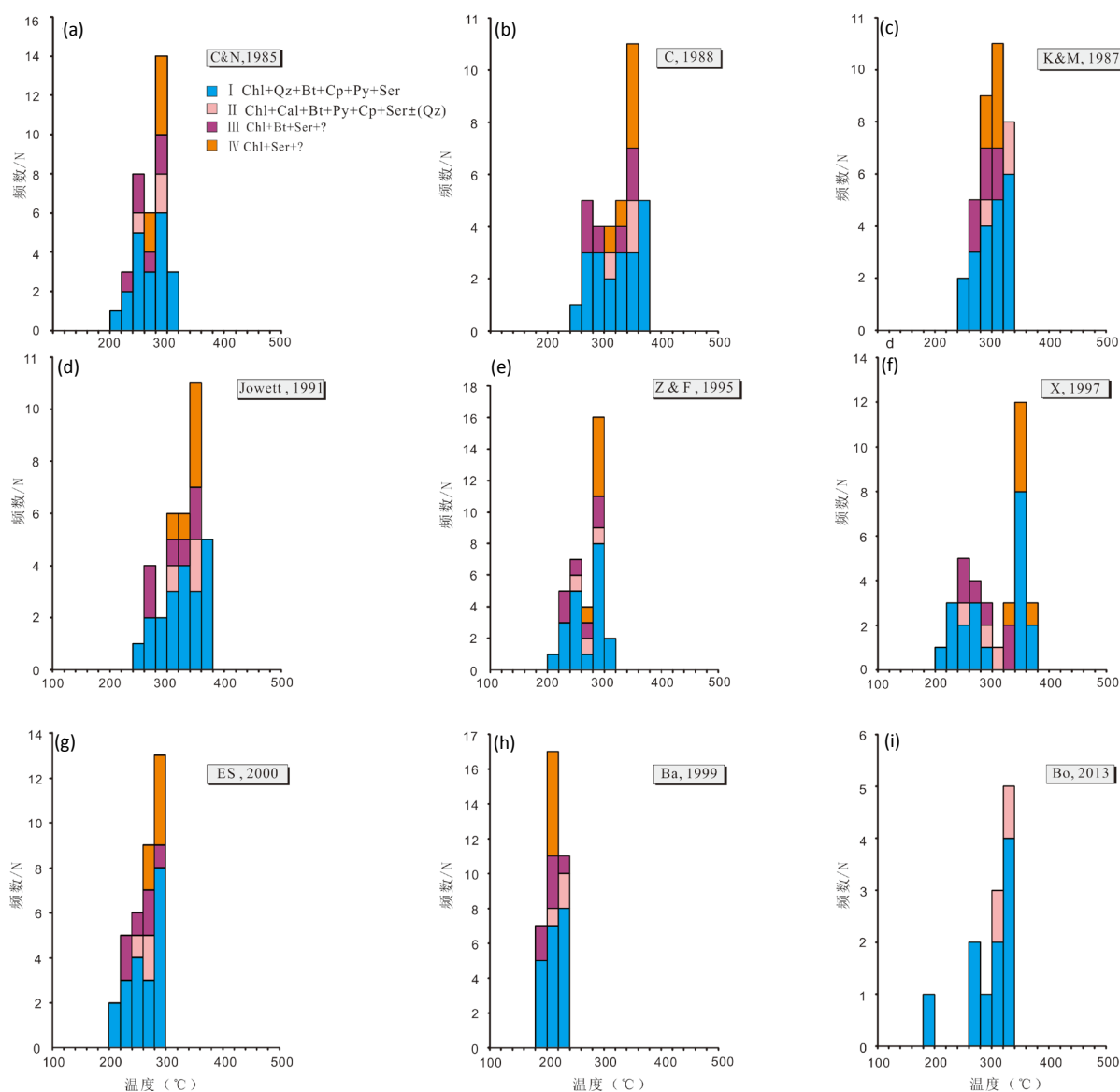


Figure 4. Distribution histogram of chlorite formation temperature from Tongkuangyu copper deposit. (geothermometers used here are Cathelineau & Nieva, 1985 (C&N, 1985); Cathelineau, 1988 (C, 1988); Kranidiotis & MacLean, 1987 (K&M, 1987); Jowett, 1991 (J, 1991); Zane & Fyfe, 1995 (Z & F, 1995); Xie *et al.*, 1997 (X, 1997); Battaglia, 1999 (Ba, 1999); Bourdelle *et al.*, 2013 (Bo, 2013))

图 4. 山西铜矿峪铜矿铜矿床中绿泥石形成温度分布直方图(所用温度计为 Cathelineau & Nieva, 1985 温度计(C&N, 1985); Cathelineau, 1988 温度计(C, 1988); Kranidiotis & MacLean, 1987 温度计(K & M, 1987); Jowett, 1991 温度计(J, 1991); Zane & Fyfe (1995)温度计(Z & F, 1995); Xie *et al.*, 1997 温度计(X, 1997); El-Sharkawy (2000)温度计(ES, 2000); Battaglia, 1999 温度计(Ba, 1999); Bourdelle *et al.*, 2013 温度计(Bo, 2013))

响[4], 但在没有评估标准(如流体包裹体或其他矿物温压计)或未精确测定 Fe^{3+} 含量的情况下, 这里不作武断的假设。

计算结果显示(图 3~5), 虽然两个矿床中的绿泥石的产状多样而被区分为多个类型, 但从形成温度上来看差异并不明显。经验性温度计所获温度范围都具有较高的一致性, 普遍比面网间距温度计高, 而面网间距温度计结果具有高度集中的特点。Bourdelle *et al.* (2013)热力学温度计在拿若斑岩型铜矿床中与经验性温度计的集中区域十分一致, 但温度范围有所增大。在铜矿峪铜矿床中, Bourdelle *et al.* (2013)的热

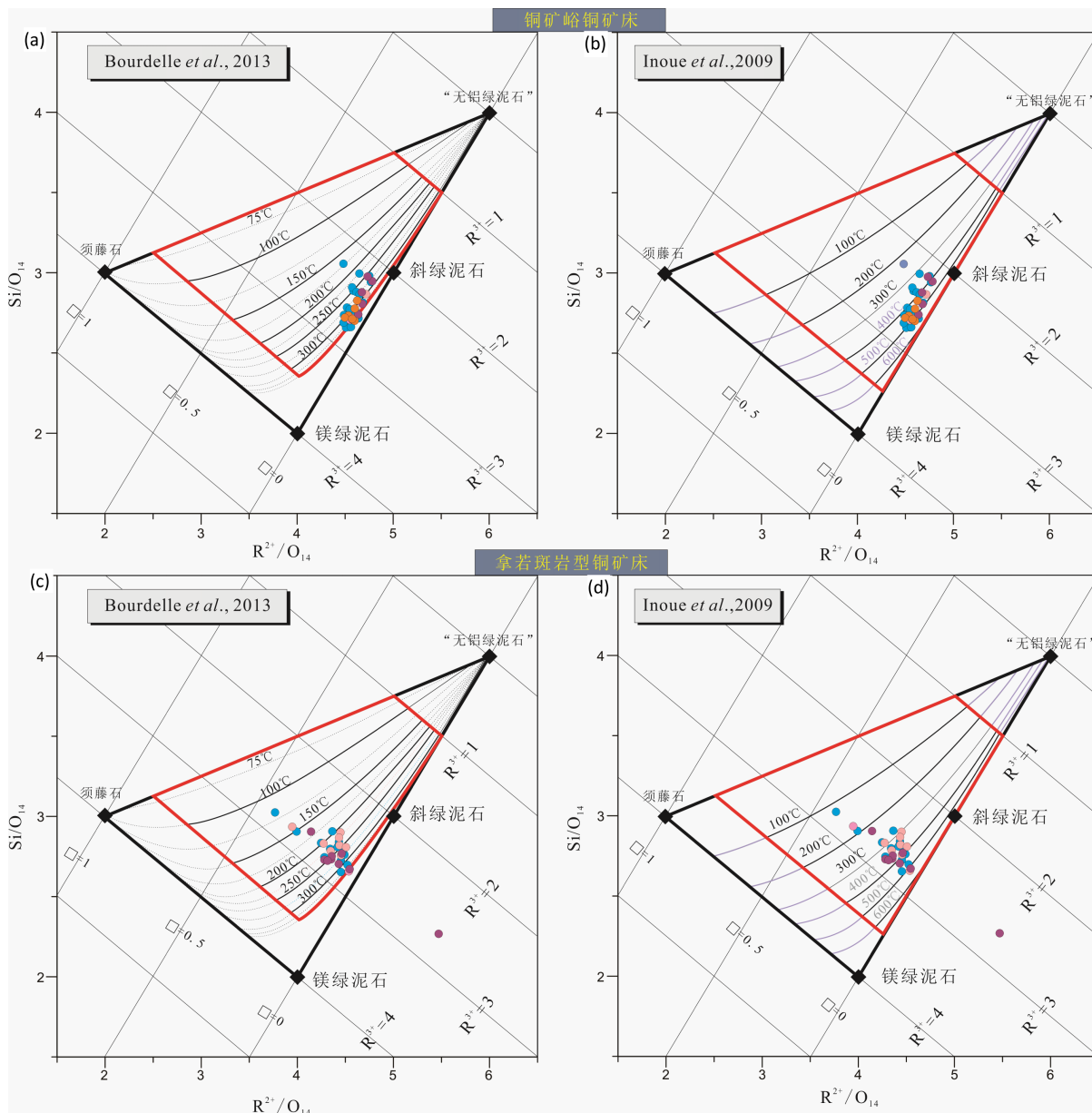


Figure 5. Plot of chlorite in $T-R^{2+}$ -Si diagram (after Bourdelle & Cathelineau, 2015). (a), (b) are formation temperatures of chlorites from Tongkuangyu copper deposit with Bourdelle *et al.*, 2013 and Inoue *et al.*, 2009 models, respectively; (c), (d) are formation temperatures of chlorites from Naruo porphyry copper deposit with Bourdelle *et al.*, 2013 and Inoue *et al.*, 2009 models, respectively)

图 5. $T-R^{2+}$ -Si 图解(据 Bourdelle & Cathelineau, 2015)。(a)、(b)为铜矿峪铜矿床中绿泥石分别由 Bourdelle *et al.*, 2013 和 Inoue *et al.*, 2009 固溶体模型估算的温度; (c)、(d)为拿若斑岩型铜矿床中绿泥石分别由 Bourdelle *et al.*, 2013 和 Inoue *et al.*, 2009 固溶体模型估算的温度)

力学温度计与经验性温度计所获结果也具有有一致性，但是在计算过程中出现一些温度异常高的情况(400°C~600°C不等)。这里选择将这些异常点抛弃，因它们已经超出 Bourdelle *et al.* (2013)建议的范围($T < 350^\circ\text{C}$)。各温度计计算的结果总结如下：

1) 经验性温度计中，以 Cathelineau & Nieva (1985)、Zane & Fyfe (1995)及 El-Sharkawy (2000)三个方法估计的温度偏低，拿若斑岩型铜矿床集中在 220°C~300°C，铜矿峪铜矿床集中在 200°C~300°C (图 3(a)，

图 3(e), 图 3(g); 图 4(a), 图 4(e), 图 4(g)。

2) 剩余四个经验性温度计 Cathelineau (1988)、Kranidiotis & MacLean (1987)、Jowett (1991)及 Xie *et al.* (1997)基本一致, 以 240℃~380℃基本可圈定两个矿床中绿泥石的形成温度(图 3(b), 图 3(c), 图 3(d), 图 3(f); 图 4(b), 图 4(c), 图 4(d), 图 4(f))。

3) 面网间距温度计的估算结果集中且偏低, 其中拿若斑岩型铜矿床 180℃~260℃集中, 铜矿峪铜矿床 180℃~240℃ (图 3(h), 图 4(h))。

4) 热力学温度计(Bourdelle *et al.*, 2013)估算拿若斑岩型铜矿床的范围较大(120℃~360℃), 集中在 240℃~360℃ (图 3(i)), 铜矿峪铜矿床集中在 280℃~340℃ (图 4(i))。T-R²⁺-Si 图解显示 Bourdelle *et al.* (2013)模型(图 5(a), 图 5(c))与计算的结果一致。Inoue *et al.* (2009)模型在图解中估计的温度则明显偏高, 其中拿若斑岩型铜矿床普遍在 300℃以上并集中在 400℃~600℃之间(图 5(d)), 而铜矿峪铜矿床集中在 300℃~500℃之间(图 5(b))。

6.3. 氧逸度、硫逸度

铜矿峪铜矿床中代表主成矿阶段的 I 型绿泥石具有石英 + 黄铁矿 + 绿泥石组合[40], 具备了使用 Walshe (1986)固溶体模型的前提, 但面对众多的温度计, 特别是在各温度计的计算结果相差较大的情况下(如本文中面网间距温度计与其他类型的温度计), 究竟选择哪一个成了一个难题。幸运的是, Jiang *et al.* (2014)对铜矿峪铜矿床中石英流体包裹体进行了详细的研究[45], 为我们提供了很好的参考。通过对比, 发现使用 Cathelineau (1988)温度计计算的 I 型绿泥石的形成温度, 与同样代表主成矿阶段含石英脉中的流体包裹体(S 型, A 型及 B 型石英)的均一温度吻合得很好(图 6), 故采用 Cathelineau (1988)温度计的估算结果来计算平衡体系的氧逸度和硫逸度。

计算结果显示, 铜矿峪铜矿床中代表主成矿阶段的 I 型绿泥石, 对应 242℃~360℃的形成温度, $\lg f_{O_2}$ 在-34.004~-12.68 之间, 平均-21.87, 应注意的是, I 型绿泥石的分布呈现两种明显不同的情况(I-1 和 I-2), I-1 型落在磁铁矿 - 赤铁矿缓冲线(Hm-Mt), I-2 型则在 Hm-Mt 线以上(图 7(a)), 都显示高氧逸度的环境; $\lg f_{S_2}$ 在-10.87~0.54 之间, 平均-4.45, I-1 型落在黄铜-斑铜+黄铁矿线(Cp-Bn + Py)与雌黄铁 - 黄铁矿线(Po-Py)之间, I-2 型在黄铜 - 斑铜 + 黄铁矿线以上(图 7(b)), 同样都显示较高的硫逸度环境。与徐文忻等 (1995)针对该矿床建立的 $\log f_{O_2}$ - $\log f_{S_2}$ 相对对比, 在 350℃成矿温度下, I-1 型绿泥石反映的 $\lg f_{S_2}$ 与前人划定的成矿物理化学条件(-5~-8)一致, $\lg f_{O_2}$ 也与前人估计的结果(-31~-31.88)相近[46]。

据 Jiang *et al.* (2014)和孙军刚等(2015)的矿相学描述, 铜矿峪铜矿床成矿早期的流体包裹体含有磁铁矿、赤铁矿和硬石膏等矿物籽晶, 而主成矿阶段的金属硫化物以黄铜矿、黄铁矿为主, 含少量辉钼矿、斑铜矿和辉铜矿。以此来看, 铜矿峪成矿流体在成矿阶段早期, 其流体的 $\lg f_{O_2}$ 应分布在 Hm-Mt 线之上, 以氧化为特征, 从而形成赤铁矿、磁铁矿以及硬石膏等矿物。而主成矿期则出现大量硫化物为特征, 并以黄铜矿和黄铁矿为主, 反映流体氧逸度和 PH 值略有降低。成矿早期流体的 $\lg f_{S_2}$ 则应在 Cp-Bn + Py 线之上, 而成矿主期时则应落于 Cp-Bn + Py 与 Po-Py 线之间, 与黄铜矿 + 黄铁矿组合更吻合。根据计算, 我们可以看到中条铜矿峪部分 I 型绿泥石(I-2) (石英硫化物脉中)显示高温高氧逸度现象, 与其它同类型绿泥石(I-1)有明显区别, 可能的问题是: 1) I-2 型绿泥石可能不是主成矿阶段的产物, 而是主成矿期之前相对高温高氧逸度条件下, 由黑云母蚀变而成, 同时相对应地形成赤铁矿、磁铁矿以及硬石膏等矿物。而主成矿阶段则应在 350℃~250℃之间; 2) 形成温度 > 350℃的绿泥石, 采用 Walshe (1986)固溶体模型估计的氧逸度、硫逸度偏高。

分析 Walshe (1986)模型的氧逸度硫逸度计算步骤, 首先依据反应式

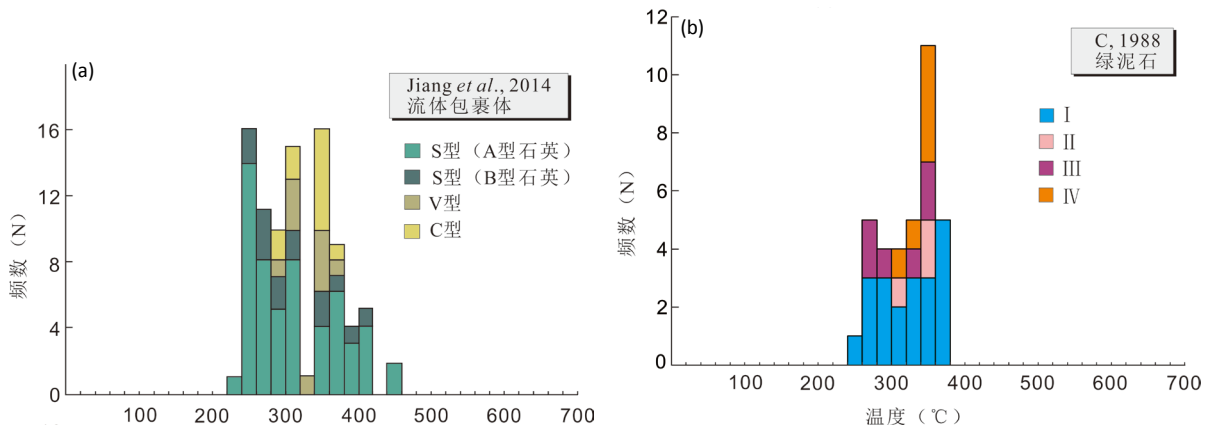


Figure 6. Histograms comparison between homogenization temperatures of fluid inclusions and chlorite formation temperature ((a) after Jiang *et al.*, 2014, (b) calculated with Cathelineau, 1988 geothermometer)
图 6. 流体包裹体 - 绿泥石形成温度对比直方图((a) 据 Jiang *et al.*, 2014; (b) 利用 Cathelineau, 1988 温度计计算的绿泥石形成温度)

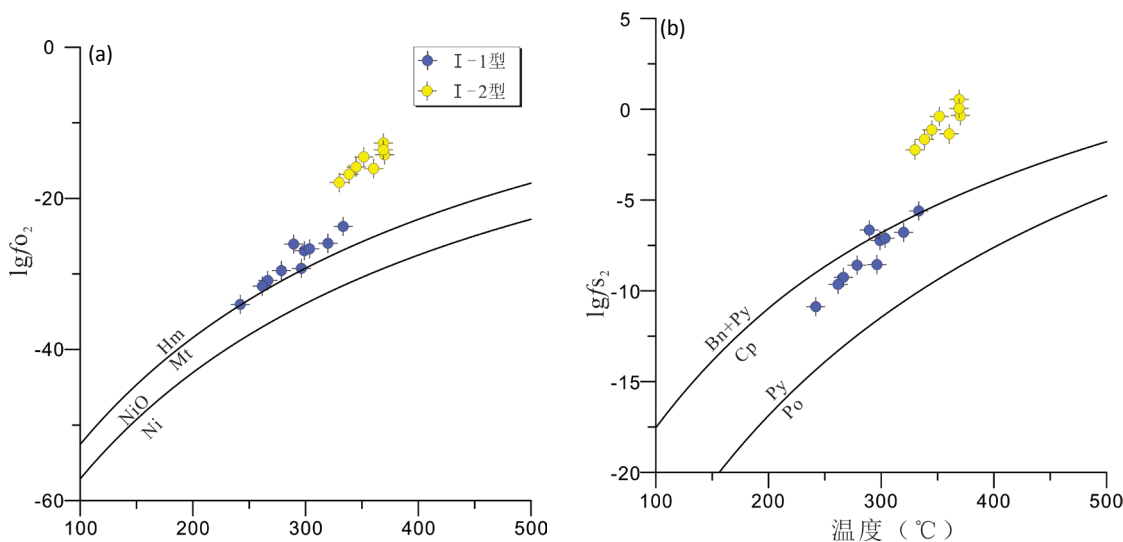
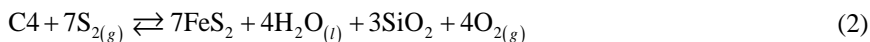


Figure 7. Distribution diagrams of $lgfo_2$ and $lgfs_2$ determined by type-I chlorite from Tongkuangyu copper deposit (Hm-hematit, Mt-magnetit, Bn-Bornite, Py-pyrite, Cp-chalcopyrite, Po-pyrrhotite, Ni-nickel, NiO-nickel oxide)
图 7. 铜矿峪 I 型绿泥石氧逸度、硫逸度分布图(Hm-赤铁矿, Mt-磁铁矿, Bn-斑铜矿, Py-黄铁矿, Cp-黄铜矿, Po-磁黄铁矿, Ni-镍, NiO-氧化镍)



得到氧逸度、硫逸度的表达式:

$$lg fo_2 = 4(lg a_6 - lg a_3 - lg K_1) \quad (3)$$

$$lg fs_2 = 1/7(4lg fo_2 - lg a_4 - lg K_2) \quad (4)$$

由(3)、(4)式看出决定 $lgfo_2$ 和 $lgfs_2$ 的值有两个, 即平衡常数 K_j 和活度 a_i , 其中平衡常数 K_j 由温度和压力决定。对于中条铜矿峪的温度计算而言, 其结果与前人分析的流体包裹体均一温度吻合, 且压力已

知(0.36 kbar) [47], 因此, 我们相信受温度估算的误差影响不大(压力的影响极小, 几乎可以忽略不计), 问题应该出现在活度的计算上。从表 1 中活度的计算公式可知, a_4 、 a_6 均涉及 Fe^{3+} 的估算, Walshe (1986) 计算 Fe^{3+} 的方法是在已知温度的情况下, 通过迭代法从两个假定平衡的反应式中获得(4.4, (1)式和(2)式)。因此, 该方法计算的氧逸度和硫逸度偏高结果可能与迭代法过高的估算了 Fe^{3+} 含量有关。若如此, 其它同类的低温绿泥石氧逸度和硫逸度应同样相对升高, 但是结果并非如此。我们考虑这部分绿泥石更可能是成矿前高氧化条件下黑云母蚀变的产物。

反观 I 型绿泥石的矿物化学特征, 可见 I-1 和 I-2 分别代表了相对富铁和相对富镁两类绿泥石(图 8(a)), 前人研究表明, Mg 含量对 f_{O_2} 十分敏感, 在矿物结晶时高 f_{O_2} 环境对应高 Mg 含量, 反之, 则低[48], 这说明, I-1 和 I-2 型绿泥石确实形成于不同的 f_{O_2} 环境。此外, 随着热液蚀变程度的增高, 绿泥石相应的成分变化为 Al^{VI} 降低而(Fe + Mg)升高[3] (图 8(b)), 表明 I-1 型绿泥石可能更接近于成矿热液的成分, 而 I-2 型绿泥石, 其相对较高的氧逸度, 可能是不完全交代黑云母所致, 代表了黑云母蚀变形成时(或稍后)的高氧逸度环境, 即主成矿前结晶矿物, 与前述分析一致。

7. 总结与展望

在温度计的选择与使用上, 目前较新的热力学温度计基本上否定了一系列的经验性温度计, 认为它们的精度局限在中低温范围且不考虑全岩的影响。但在运用时我们也会发现, 热力学温度计的适用条件也相对严苛, 对矿物组合、化学成分、温度范围等都有相应的要求(当然, 限制的目的是为了更具针对性), 且受 Fe^{3+} 含量准确性的影响。另一方面, 热力学温度计在各类地质环境(具体到矿床), 是否有足够的兼容性, 需要我们谨慎, 如 Dora & Randive (2015)运用 Vidal *et al.* (2001)型温度计计算了印度 Thanewasna 韧性剪切带 Cu-Au 矿床中绿泥石的形成温度, 与流体包裹体测温对比, 吻合度并不是很高, 解释为可能是温度计的兼容性造成的[49]。

绿泥石的分类虽不能直接指示其形成的物理化学环境, 但定性地, 从前述讨论中也可发现, 相对富 Mg 的绿泥石指示其形成于相对氧化的环境, 相对富 Fe 则形成环境更为还原。

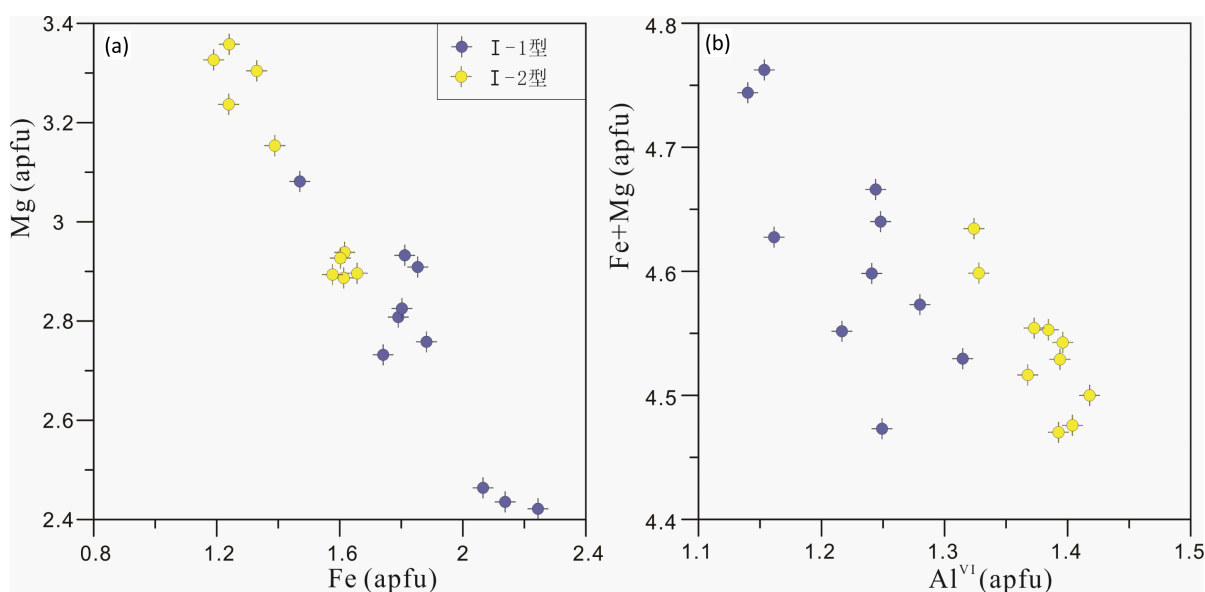


Figure 8. Correlation of cations in type-I chlorites from the Tongkuangyu copper deposit ((a) Fe vs. Mg; (b) AlVI vs. (Fe + Mg))

图 8. 铜矿峪铜矿床 I 型绿泥石阳离子相关关系图((a) Fe-Mg 关系图; (b) Al-Fe + Mg 关系图)

对绿泥石 Fe^{3+} 含量问题的讨论由来已久, 因为电子探针不能直接测定它的含量, Dyar *et al.* (1992) 利用穆斯堡尔谱研究了不同 f_{O_2} 环境中的绿泥石, 结果显示绝大部分(除了极其氧化的环境)绿泥石的 Fe^{3+} 含量都很低, 在 $10\% \pm 5\%$ 左右[50], 因此, 在许多研究中 Fe^{3+} 含量多被忽略, 或者以 15% (或 5%) 为标准获得一个上限(下限)值, 然而, 随着绿泥石固溶体模型的建立, Fe^{3+} 含量的问题越来越受到重视, 因其含量的多少对八面体空位(\square)数造成直接的影响[4] [20]-[23] [51], 而这对绿泥石端元的摩尔分数计算至关重要, 最终会影响到温度、氧逸度、硫逸度的估算。因此, 在以后的研究中精确测定 Fe^{3+} 含量可能是有必要解决的一个问题。

致 谢

对审稿人提出的修改建议表示衷心的感谢。

基金项目

本文受科技部 973 项目(2012CB416603)和中国地质大学(北京)大学生创新与创业训练项目联合资助。

参考文献 (References)

- [1] Zane, A. and Weiss, Z. (1998) A Procedure for Classifying Rock-Forming Chlorites Based on Microprobe Data. *Rendiconti Lincei*, **9**, 51-56. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02904455>
- [2] Velde, S. and Hillier ANO, B. (1991) Octahedral Occupancy and the Chemical Composition of Diagenetic (Low-Temperature) Chlorites. *Clay Minerals*, **26**, 149-168. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1991.026.2.01>
- [3] De caritat, P., Hutcheon, I. and Walshe, J.L. (1993) Chlorite Geothermometry: A Review. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 219-239. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410210>
- [4] Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., *et al.* (2009) Application of Chemical Geothermometry to Low-Temperature Trioctahedral Chlorites. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 371-382. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570309>
- [5] Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., *et al.* (2013) A New Chlorite Geothermometer for Diagenetic to Low-Grade Metamorphic Conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **165**, 723-735. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-012-0832-7>
- [6] Hey, M.H. and Hey, M.H. (1954) A New Review of the Chlorites. *Mineralogical Magazine*, **30**, 277-292. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1954.030.224.01>
- [7] Foster, M D. (1962) Interpretation of the Composition and a Classification of the Chlorites. US Geology Survey Professional Paper, 414A. US Government Printing Office, Washington DC, 1-30.
- [8] Deer, W.A., Howie, R.A. and Iussman, J. (1962) Rock-Forming Minerals: Sheet Silicates. Longman, London, 270 p.
- [9] Wiewióra, A. and Weiss, Z. (1990) Crystallochemical Classifications of Phyllosilicates Based on the Unified System of Projection of Chemical Composition: II. The Chlorite Group. *Clay Minerals*, **25**, 83-92. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1990.025.1.09>
- [10] Zane, A. and Weiss, Z. (1998) A Procedure for Classifying Rock-Forming Chlorites Based on Microprobe Data. *Rendiconti Lincei*, **9**, 51-56. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02904455>
- [11] Hayes, J.B. (1970) Polytypism of Chlorite in Sedimentary Rocks. *Clays and Clayminerals*, **18**, 285-306. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1970.0180507>
- [12] Weaver, C.E., Highsmith, P.B. and Wampler, J.M. (1984) Chlorite: in Shale-Slate Metamorphism in the Southern Appalachians. Elsevier, Amsterdam, 99-139. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-42264-4.50010-4>
- [13] Walker, J.R. (1989) Polytypism of Chlorite in Very Low Grade Metamorphic Rocks. *American Mineralogist*, **74**, 738-743.
- [14] Walker, J.R. (1993) Chlorite Polytype Geothermometry. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 260-260. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410212>
- [15] Schmidt, D. and Livi, K.J.T. (1999) HRTEM and SAED Investigations of Polytypism, Stacking Disorder, Crystal Growth, and Vacancies in Chlorites from Subgreen Schist Facies Outcrops. *American Mineralogist*, **84**, 160-170. <http://dx.doi.org/10.2138/am-1999-1-218>
- [16] 王勇生, 朱光, 刘国生. 糜棱岩化过程中绿泥石多型与结晶度的演变——以郯庐断裂带南段为例[J]. 矿物学报,

2004, 24(3): 271-277.

- [17] Bourdelle, F. and Cathelineau, M. (2015) Low-Temperature Chlorite Geothermometry: A Graphical Representation Based on a T-R²⁺-Si Diagram. *European Journal of Mineralogy*, **27**, 617-626. <http://dx.doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2467>
- [18] Walshe, J.L. (1986) A Six-Component Chlorite Solid Solution Model and the Conditions of Chlorite Formation in Hydrothermal and Geothermal Systems. *Economic Geology*, **81**, 681-703. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.81.3.681>
- [19] Hutcheon, I. (1990) Clay Carbonate Reactions in the Venture Area, Scotian Shelf, Nova Scotia, Canada. *The Geochemical Society, Special Publication*, **2**, 199-212.
- [20] Vidal, O., Parra, T. and Trotet, F. (2001) A Thermodynamic Model for Fe-Mg Aluminous Chlorite Using Data from Phase Equilibrium Experiments and Natural Pelitic Assemblages in the 100 to 600 C, 1 to 25 kb Range. *American Journal of Science*, **301**, 557-592. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.301.6.557>
- [21] Vidal, O., Parra, T. and Vieillard, P. (2005) Thermodynamic Properties of the Tschermak Solid Solution in Fe-Chlorite: Application to Natural Examples and Possible Role of Oxidation. *American Mineralogist*, **90**, 347-358. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2005.1554>
- [22] Vidal, O., De Andrade, V., Lewin, E., *et al.* (2006) P-T-Deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ Mapping at the Thin Section Scale and Comparison with XANES Mapping: Application to a Garnet-Bearing Metapelite from the Sambagawa Metamorphic Belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, **24**, 669-683. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00661.x>
- [23] Lanari, P., Wagner, T. and Vidal, O. (2014) A Thermodynamic Model for Di-Trioctahedral Chlorite from Experimental and Natural Data in the System MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: Applications to P-T Sections and Geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **167**, 1-19. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-014-0968-8>
- [24] Battaglia, S. (1999) Applying X-Ray Geothermometer Diffraction to a Chlorite. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 54-63. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470106>
- [25] Rae, A.J., O'Brien, J., Ramirez, E., *et al.* (2011) The Application of Chlorite Geothermometry to Hydrothermally Altered Rotokawa Andesite, Rotokawa Geothermal Field. *NZ Geothermal Workshop*, **33**, 8.
- [26] Bryndzia, L.T. and Scott, S.D. (1987) The Composition of Chlorite as a Function of Sulfur and Oxygen Fugacity; An Experimental Study. *American Journal of Science*, **287**, 50-76. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.287.1.50>
- [27] Bailey, S.W. (1979) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1977 and 1978. *Clays & Clay Minerals*, **27**, 238-239. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1979.0270310>
- [28] Cathelineau, M. and Nieva, D. (1985) A Chlorite Solid Solution Geothermometer the Los Azufres (Mexico) Geothermal System. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **91**, 235-244. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00413350>
- [29] Bayliss, P. (1975) Nomenclature of the Trioctahedral Chlorites. *Canadian Mineralogist*, **13**, 178-180.
- [30] Brown, B.E. and Bailey, S.W. (1963) Chlorite Polytypism: II. Crystal Structure of a One-Layer Cr-Chlorite. *The American Mineralogist*, **48**, 41-62.
- Bailey, S.W. (1988) X-Ray Diffraction Identification of the Polytypes of Mica, Serpentine, and Chlorite. *Clays & Clay Minerals*, **36**, 193-213. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360301>
- [31] Karpova, G.V. (1969) Clay Mineral Post-Sedimentary Ranks in Terrigenous Rocks. *Sedimentology*, **13**, 5-20. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.1969.tb01118.x>
- [32] Kranidiotis, P. and MacLean, W.H. (1987) Systematics of Chlorite Alteration at the Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, **82**, 1898-1911. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.82.7.1898>
- [33] Cathelineau, M. (1988) Cation Site Occupancy in Chlorites and Illites as Function of Temperature. *Clay Minerals*, **23**, 471-485. <http://dx.doi.org/10.1180/claymin.1988.023.4.13>
- [34] Jowett, E.C. (1991) Fitting Iron and Magnesium into the Hydrothermal Chlorite Geothermometer. *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting*, Toronto, 27-29 May 1991, Program with Abstracts 16, A62.
- [35] Zang, W. and Fyfe, W.S. (1995) Chloritization of the Hydrothermally Altered Bedrock at the Igarapé Bahia Gold Deposit, Carajás, Brazil. *Mineralium Deposita*, **30**, 30-38. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00208874>
- [36] Xie, X., Byerly, G.R. and Ferrell, R.E. (1996) IIb Trioctahedral Chlorite from the Barberton Greenstone Belt: Crystal Structure and Rock Composition Constraints with Implications to Geothermometry. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, **126**, 275-291. <http://dx.doi.org/10.1007/s004100050250>
- [37] El-Sharkawy, M.F. (2000) Talc Mineralization of Ultramafic Affinity in the Eastern Desert of Egypt. *Mineralium Deposita*, **35**, 346-363. <http://dx.doi.org/10.1007/s001260050246>
- [38] Rausell-Colom, J.A., Wiewiora, A. and Matesanz, E. (1991) Relation between Composition and *d*₀₀₁ for Chlorite. *American Mineralogist*, **76**, 1373-1379.
- [39] Nieto, F. (1997) Chemical Composition of Metapelitic Chlorites: X-Ray Diffraction and Optical Property Approach.

- European Journal of Mineralogy*, **9**, 829-842. <http://dx.doi.org/10.1127/ejm/9/4/0829>
- [40] 王勇生, 朱光, 王道轩, 等. 地质温度计在郯庐断裂带南段低温糜棱岩中的尝试[J]. 中国地质, 2005, 32(4): 625-633.
- [41] Котов, Н.В. (1975) Мускови-хдоритовый палеотермометр. Докл. АН СССР, Т. No. 3, 222-227.
- [42] Bourdelle, F., Parra, T., Beyssac, O., *et al.* (2013) Clay Minerals as Geo-Thermometer: A Comparative Study Based on High Spatial Resolution Analyses of Illite and Chlorite in Gulf Coast Sandstones (Texas, USA). *American Mineralogist*, **98**, 914-926. <http://dx.doi.org/10.2138/am.2013.4238>
- [43] 孙军刚, 李洪英, 刘晓煌, 等. 山西铜矿峪铜矿床绿泥石特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015(6): 1142-1154.
- [44] 杨超, 唐菊兴, 宋俊龙, 等. 西藏拿若斑岩型铜(金)矿床绿泥石特征及地质意义[J]. 地质学报, 2015, 89(5): 856-872.
- [45] Jiang, Y., Niu, H., Bao, Z., *et al.* (2014) Fluid Evolution of the Tongkuangyu Porphyry Copper Deposit in the Zhongtiaoshan Region: Evidence from Fluid Inclusions. *Ore Geology Reviews*, **63**, 498-509. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.018>
- [46] 徐文炘, 郭新生, 冀树楷, 等. 铜矿峪铜矿床地球化学的研究[J]. 矿产与地质, 1995, 2(46): 77-86.
- [47] 许庆林, 孙丰月, 张晗, 等. 山西中条山铜矿峪铜矿流体包裹体、锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素及其地质意义[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012(S3): 64-80.
- [48] Prouteau, G. and Scaillet, B. (2003) Experimental Constraints on the Origin of the 1991 Pinatubo Dacite. *Journal of Petrology*, **44**, 2203-2241. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/egg075>
- [49] Dora, M.L. and Randive, K.R. (2015) Chloritisation along the Thanewasna Shear Zone, Western Bastar Craton, Central India: Its Genetic Linkage to Cu-Au Mineralisation. *Ore Geology Reviews*, **70**, 151-172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.03.018>
- [50] Dyar, M.D., Guidotti, C.V., Harper, G.D., *et al.* (1992) Controls on Ferric Iron in Chlorite. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, **24**, 7.
- [51] Chlorites, L.J. (1988) Metamorphic Petrology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **19**, 405-453.

再次投稿您将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>