

# 宁芜盆地陶村铁矿床磷灰石的 LA-ICP-MS 研究

张乐骏<sup>1,2)</sup>, 周涛发<sup>1,2)</sup>, 范裕<sup>1)</sup>, 袁峰<sup>1)</sup>, 钱兵<sup>1)</sup>, 马良<sup>1)</sup>

1) 合肥工业大学, 资源与环境工程学院, 合肥, 230009;

2) Centre of Excellence in Ore Deposit (CODES), University of Tasmania.

Private Bag 79, Hobart, Tasmania 7001, Australia

**内容提要:**宁芜盆地是长江中下游成矿带中的重要矿集区, 磷灰石是该区各矿床中的标志性矿物。本文以宁芜磷岩铁矿典型代表的陶村铁矿床为研究对象, 利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区分析新技术和电子探针分析对该矿床中辉石闪长玢岩中的磷灰石(Ap-I)、浸染状磁铁矿矿石中的磷灰石(Ap-D)和脉状磁铁矿矿石中的磷灰石(Ap-V)进行了微量元素和主量元素成分分析。其结果表明辉石闪长玢岩中的磷灰石(Ap-I)和两种类型矿石中磷灰石(Ap-D和Ap-V)的主要元素成分变化范围都很小, 均为氟磷灰石, 并含有少量的S和Cl。其中Ap-I含有较高的Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th和U。Ap-D中除了含有较高的Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th和U之外, 还含有Al、Sc、Cr、Ni和Cu。Ap-V与Ap-D不同的是Al、Sc、Cr、Ni和Cu的含量较低, 只有少数分析点值高于仪器的检测限。岩浆岩中的磷灰石(Ap-I)和两种类型矿石中磷灰石(Ap-D和Ap-V)中Zr、Y、Lu、Yb、Mn和 $\delta\text{Eu}$ 之间的演变关系以及稀土元素分配形式表明陶村铁矿床的成矿热液来源于辉石闪长玢岩, 从浸染状矿化到脉状矿化, 成矿热液的氧逸度升高, 成矿热液中的Y、REE等微量元素的含量降低。陶村铁矿床为与辉石闪长玢岩密切相关的岩浆热液型矿床。将陶村铁矿床矿石中磷灰石(Ap-D和Ap-V)的F、Cl、S、REE组成与Kiruna型矿床和IOCG型矿床的同类成分进行对比发现, 他们之间存在明显差异, 表明以陶村铁矿床为代表的宁芜磷岩型铁矿床既不属于Kiruna型矿床, 也不属于IOCG型矿床。

**关键词:**LA-ICP-MS; 磷灰石; 微量元素; 陶村铁矿床; 宁芜盆地

宁芜(南京—芜湖)盆地是长江中下游多金属成矿带中七个重要大型矿集区(鄂东南(Fe-Cu)、九瑞(Cu-Au)、安庆(Cu)、庐枞(Fe-Cu)、铜陵(Cu)、宁芜(Fe)和宁镇(Cu-Pb-Zn))之一, 是“玢岩型铁矿”理论的发源地(宁芜研究项目编写小组 1978; 常印佛等, 1991; 翟裕生等, 1992)。有研究者认为宁芜磷岩铁矿可以与瑞典Kiruna型铁矿床进行对比, 并提出两者在成因上具有一定的相似性(余金杰等, 2002)。近年来, 随着众多地质学家对IOCG型矿床的关注(张兴春等, 2003; 许德如等, 2007; 聂风军等, 2008), 宁芜盆地中的玢岩铁矿床也相应的成了研究的热点, 毛景文等(2008)把长江中下游成矿带中宁芜盆

地和庐枞盆地中发育的玢岩铁矿床划归为IOCG型矿床, 但玢岩铁矿床、Kiruna型矿床和IOCG型矿床这三者彼此之间的联系还需要更多详细的地质地球化学证据来加以界定。

矿物微区微量元素组成研究是当今地质科学研究的前沿领域, 其研究成果已广泛的被用来反映流体的组成、物理化学条件(pH, 温度及氧化还原性质等)以及示踪元素在矿物和流体相之间的分配特性等。部分矿物中的微量元素含量或比值往往是成矿作用的灵敏指示, 可以为成矿预测和找矿勘探研究提供有关的科学信息, 研究矿物成分来指导找矿已成为一个新的找矿方向(Ridley et al., 1998;

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40830426)、高等学校博士学科点专项科研基金(编号 20100111110010)、国家“深部探测技术与实验研究专项计划”专题(编号 SinoProbe-03-02-05)、中国地质调查局地质调查工作项目(编号 1212011121115)和澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心科研基金(编号 CODES2009 P2, N3)资助的成果。

收稿日期: 2011-02-23; 改回日期: 2011-04-24; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 张乐骏, 男, 1983年生。博上。矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: zljzhang@163.com; 通讯作者: 周涛发, 男, 1964年生。教授、博士生导师, 主要从事矿床学、地球化学和矿山环境等的教学和科研工作。通讯地址: 230009, 合肥工业大学资源与环境工程学院; Email: tfzhou@hfut.edu.cn。

DOI: CNKI; 11-1951/P. 20110512.0910.015 网络出版时间: 2011-5-12 9:10

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1951.P.20110512.0910.015.html>

Münch et al., 1999; Butler et al., 1999; Claek et al., 2004; Yang et al., 2006)。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术的日渐成熟更是推动了这一研究领域的迅速发展,越来越多的矿物微区分析成果被报道(Miguel et al., 2008; Weiss et al., 2008; 赖少聪等, 2002, 2003; Gunther et al., 1998; Bizzarro et al., 2003; Watling et al., 1995; Oliver, 1996; Carew et al., 2006; McGoldrick et al., 2006; Large et al., 2007; 周涛发等, 2010)。这些研究成果为相关领域积累了重要的科学资料。在这些成果中,磷灰石的研究占有很重要的比例。磷灰石地球化学组成特征,尤其是它的稀土元素特征被广泛的用于研究成矿流体的来源和矿床成因,磷灰石的部分地球化学特征还可作为找矿勘探的一项重要指示(Sha et al., 1999; Belousova et al., 2001)。

磷灰石是宁芜矿集区玢岩铁矿中的特征矿物,本文选择宁芜盆地中具有代表性的陶村铁矿床和相关岩体中的磷灰石为研究对象,在详细的野外地质观察和室内鉴定工作的基础上,运用电子探针和LA-ICP-MS分析方法研究了该矿床中赋矿岩体—辉石闪长玢岩中磷灰石和不同类型矿石中磷灰石的原位微量元素组成特征,探讨了各类磷灰石中微量元素赋存规律,并据此分析了陶村铁矿床成矿热液的演化及其与辉石闪长玢岩的关系。并进一步将陶村铁矿床矿石中的磷灰石与 Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型矿床中磷灰石的微量元素组成特征进行了对比,为进一步探讨玢岩型铁矿床的成因以及界定玢岩型铁矿床与 Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型铁矿床之间的关系提供了新的信息。

## 1 地质背景

### 1.1 区域地质背景

宁芜盆地呈 NE—SW 向展布,长约 60 km,宽约 20 km,总面积 1200 km<sup>2</sup>,以中生代火山岩和铁矿床的广泛发育为特征(图 1)。区内基底沉积地层主要有三叠系青龙群的海相碳酸盐建造、周冲村组白云质灰岩和膏岩层、黄马青组砂页岩,侏罗系象山群陆相碎屑岩和西横山组类磨拉石建造。盆地中白垩纪火山岩和次火山岩广泛发育,火山岩由四个火山喷发喷溢旋回组成,从早到晚依次为龙王山组(134.8±1.8 Ma)、大王山组(132.2±1.6 Ma)、姑山组(129.5±0.8 Ma)和娘娘山组(126.8±0.6 Ma)(Zhou et al., 2011)。其中,龙王山组主要分布

于盆地的东部和北部,由沉凝灰岩、粉砂质泥岩和角闪石玄粗岩等组成;大王山组是盆地火山岩的主体(占 75%),下部以辉石玄粗岩为主,中部为紫红色安山岩,上部为灰红色、浅灰色粗面岩、粗面质熔结凝灰岩;姑山组和娘娘山组分布范围较少仅见于盆地南部和北部,主要为安山岩、英安岩、火山碎屑岩和沉积岩;娘娘山组火山岩仅见于盆地西部娘娘山一带,以白榴石响岩和蓝方石响岩为主的碱性火山岩组成,其火山活动方式及岩石成分均与其他火山岩旋回不同(宁芜研究项目编写小组, 1978; 王元龙等, 2001)。盆地中的侵入岩主要为辉石闪长玢岩、花岗岩和正长岩,其中辉石闪长玢岩为盆地内的主要含矿岩体,这些岩体在成因上与大王山组火山岩有密切的联系(宁芜研究项目编写小组, 1978)。宁芜盆地中的主要矿床集中分布在北段(如梅山铁矿床)、中段(如凹山铁矿床和陶村铁矿床)和南段(姑山铁矿床和白象山铁矿床)等三个矿田(图 1)。

### 1.2 矿床地质特征

陶村铁矿床位于宁芜矿集区中部,是宁芜盆地中的一个重要矿床。矿区出露的地层为大王山旋回火山岩,岩性主要为安山质凝灰岩、火山碎屑岩和安山岩,赋矿围岩辉石闪长玢岩,岩体侵入在大王山组火山岩地层中(图 2)。辉石闪长玢岩体的顶部发育有大量的裂隙,裂隙中充填有磁铁矿-磷灰石-阳起石脉、碳酸盐脉和绿帘石脉等。矿床围岩蚀变发育,自上而下可分为三带:上部浅色蚀变带(高岭石、绢云母、石英等);中部深色蚀变带(钠长石、阳起石、透辉石、磁铁矿、磷灰石、绿泥石、绿帘石、石英等);下部浅色蚀变(钠长石、方柱石和钾长石)。矿体主要产于深色蚀变带中。陶村铁矿床共由 12 个铁矿体组成,矿体主要产在闪长玢岩体的内部,部分产于闪长玢岩与大王山组火山岩的接触带。矿石类型可以大致分为浸染状矿石和脉状矿石两种,其中脉状矿石穿插于浸染状矿石中,其形成晚于浸染状矿石。浸染状矿石是陶村铁矿床的主体,占整个矿床资源量的 95%左右,主要矿物组合为磁铁矿、钠长石、辉石、阳起石和磷灰石,其次含有少量的绿帘石、绿泥石、方柱石和榍石等。脉状矿石主要发育在闪长玢岩体的顶部,占整个矿床资源总量的 5%左右,主要以磁铁矿-磷灰石-阳起石三组合脉的形式产出,除此之外,该类脉中还含有少量的石英、方解石、黄铁矿和黄铜矿等。

## 2 样品特征

本次研究工作在陶村矿区内采集了多件具有代

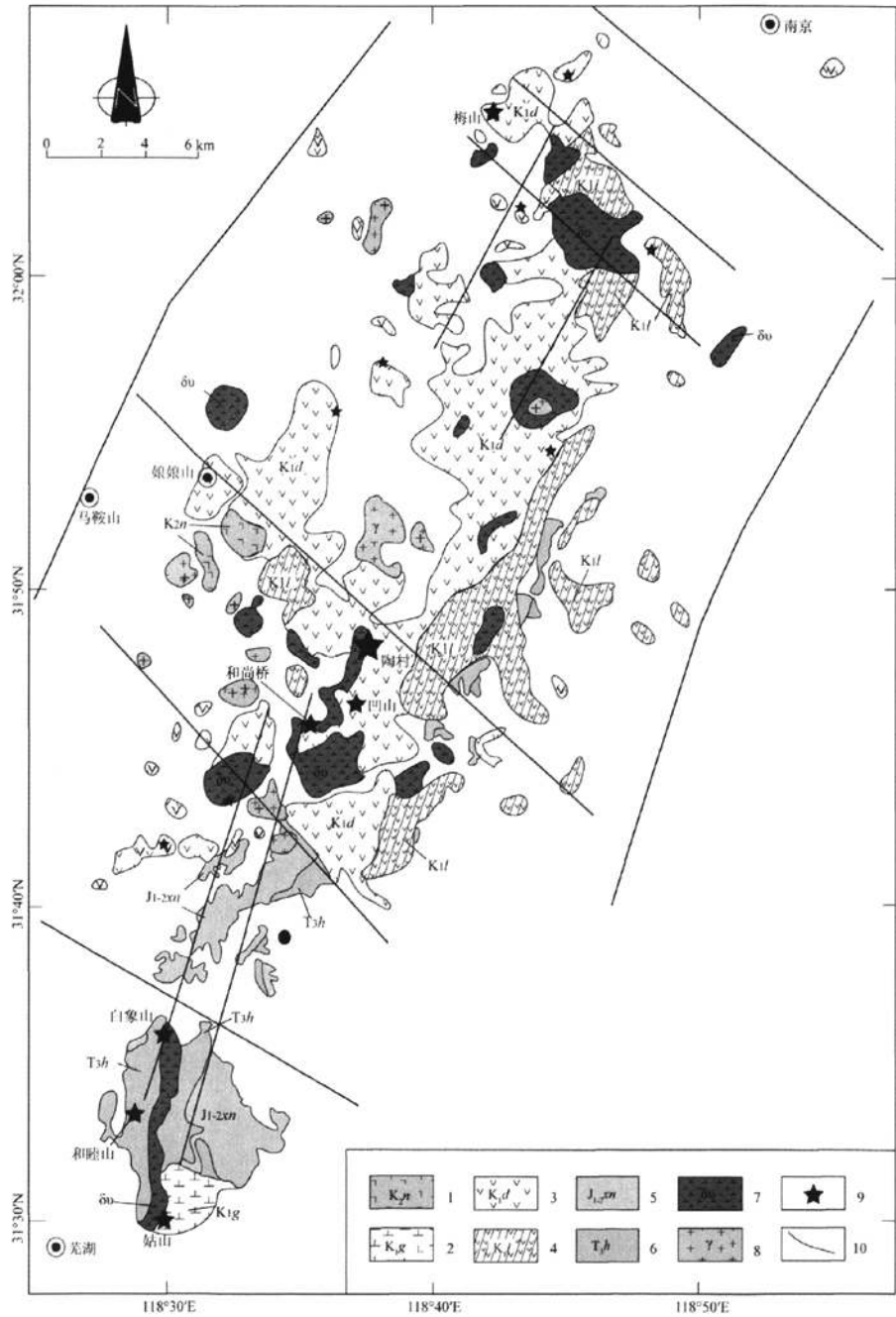


图 1 宁芜地区地质简图(底图据宁芜研究项目编写小组,1978)

Fig. 1 Sketch map of geology and mineral resources in Ningwu area (Modified from Ningwu Research Group, 1978)

1—白垩系娘娘山组;2—白垩系姑山组;3—白垩系大王山组;4—白垩系龙王山组;5—侏罗系象山群;6—三叠系黄马青组;  
7—辉石闪长玢岩;8—花岗岩;9—矿床;10—断裂

1—Cretaceous Niangniangshan group; 2—Cretaceous Gushan group; 3—Cretaceous Dawangshan group; 4—Cretaceous Longwangshan group;  
5—Jurassic Xiangshan group; 6—Triassic Huangmaqing group; 7—pyroxene diorite porphyry; 8—granite; 9—ore deposit; 10—fault

表性的岩体(辉石闪长玢岩)样品和两类矿石(浸染状磁铁矿矿石、脉状磁铁矿矿石)样品,拟对其中的

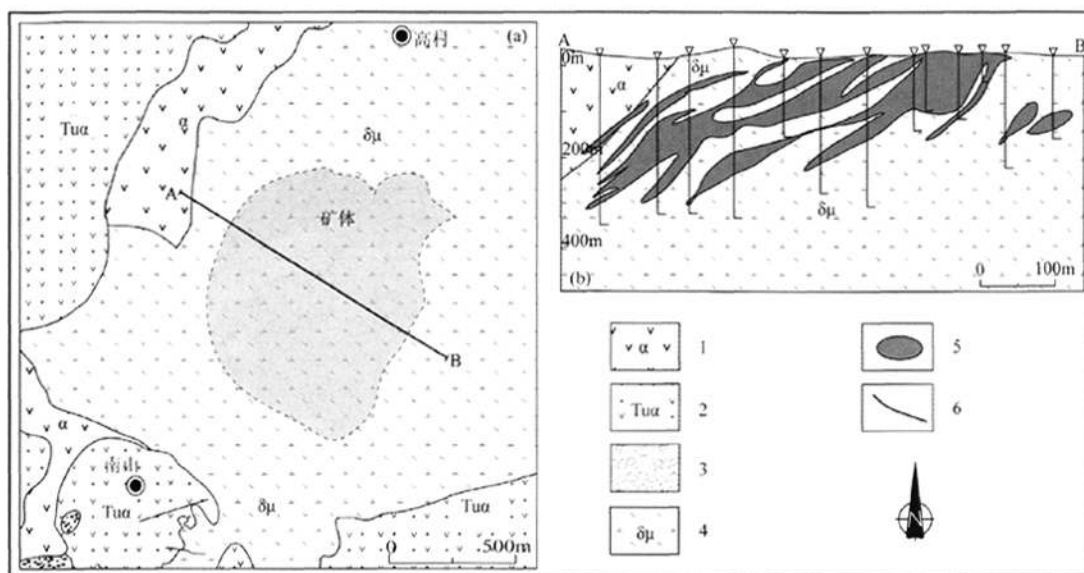


图2 (a)陶村铁矿床矿区地质图,A-B显示了图(b)的剖面位置(据安徽省化工地质调查总队,2004)

Fig. 2 (a) Geologic map of Taocun iron deposit. A-B show locations of the cross sections in (b) (Modified after Anhui Chemical Industry Geological Exploration Institute, 2004)

1—安山岩;2—安山质凝灰岩;3—火山碎屑岩;4—辉石闪长玢岩;5—矿体;6—断裂

1—Andesite;2—Andesitic tuff;3—Conglomerate;4—Pyroxene diorite porphyry;5—Ore body;6—Fault

磷灰石进行 LA-ICP-MS 原位微量元素成份分析。在详细的野外观察和室内岩相、矿相学研究工作之后,最终选择了4件最具代表性的样品进行了测试分析工作。现将样品特征简述如下:

辉石闪长玢岩(ATC-16):采自钻孔 ZK4', GS09-360 m。标本呈深灰色,斑状结构,块状构造(图3a,d)。斑晶含量约30%,主要为斜长石和辉石,少量角闪石。斜长石粒径一般为0.5~2 mm,环带结构和聚片双晶结构发育。样品中的磷灰石以副矿物的形式存在,显微镜下偶见。通过对单矿物分选所得到的磷灰石颗粒进行镜下观察发现,这类磷灰石呈无色或浅黄绿色,玻璃光泽,晶体多为带锥面的六方柱。这类岩浆磷灰石下文简称 Ap-I。

浸染状矿石(TC-01):采自陶村铁矿采矿场(位置为:E0653563;N3507674)。这类矿石构成了陶村铁矿床的主矿体。样品中磷灰石的粒径较细,大小一般为0.03~1 mm之间,一般为无色—乳白色,局部色调较深,为深棕、褐色及橘黄色等(图3b,e)。这类热液磷灰石下文简称 Ap-D。

脉状矿石(TC-02,TC-03):采自陶村铁矿采矿场(位置为:E0653533;N3507644)。磷灰石一般为肉红色,常与伟晶状阳起石和粗粒磁铁矿紧密嵌接,

呈脉状充填于浸染状矿石的裂隙中(图3c,f)。磷灰石颗粒大小一般为0.5~2 mm之间,大者达2~4 cm,少量达5 cm以上。这类热液磷灰石下文简称 Ap-V。

通过显微镜和电子探针观察发现,辉石闪长玢岩样品(ATC-16)中的磷灰石颗粒中常含有其它矿物包体,最为常见的是长石、锆石等硅酸盐矿物的包体,偶见 Fe、Cu、Pb、Zn 等金属矿物包体(如图3d所示),而两类矿石中的磷灰石中则少见其他矿物的包体(如图3e,f所示)。

### 3 实验方法

本次的全部试验工作于2010年在澳大利亚塔斯马尼亚大学完成,实验过程主要由3部分组成。第一部分为单矿物的分选和样品的制备:首先将待测的辉石闪长玢岩样品经过人工破碎,然后按照常规的重力分选方法分选出磷灰石,然后在双目镜下挑选提纯。将分选出来的磷灰石颗粒置于环氧树脂上制成样品靶,其过程与锆石的分选工作类似。由于浸染状矿石和脉状矿石样品中的磷灰石含量较多,且手标本中容易观察,所以将待测的矿石样品直接磨制成小光片,并固定在环氧树脂上制成样品靶。



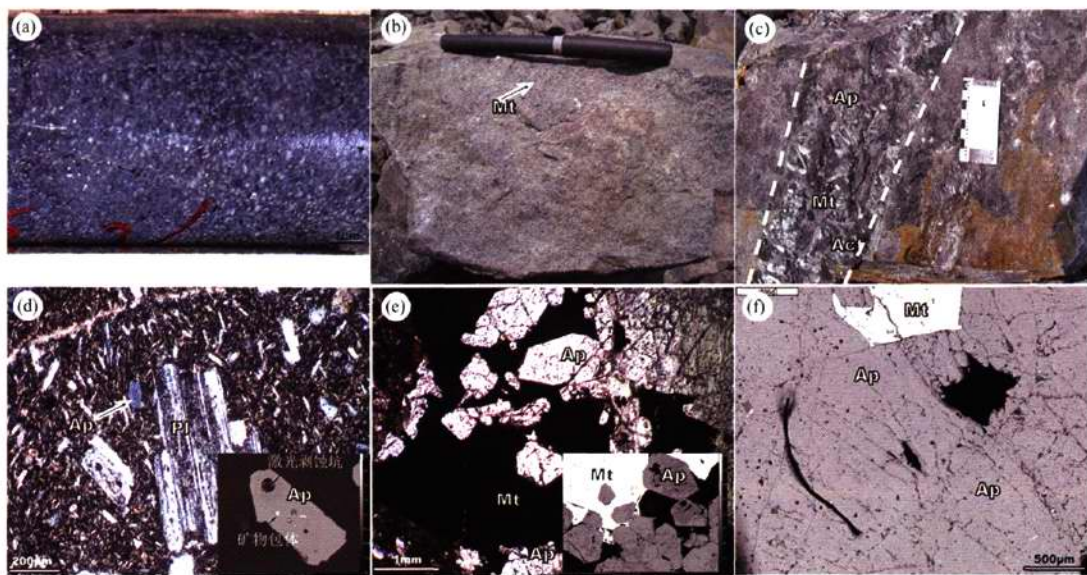


图3 含磷灰石样品特征

Fig. 3 Photographs of different samples

(a)—样品 ATC—16, 辉石闪长玢岩样品; (b)—样品 TC—01, 浸染状磁铁矿 (Mt) 矿石; (c)—样品 TC—03, 产于磁铁矿化闪长玢岩中的磁铁矿 (Mt)—磷灰石 (Ap)—阳起石 (Act) 脉; (d)—辉石闪长玢岩中的磷灰石 (正交偏光); 磷灰石中含有其它矿物的包体; (e)—浸染状矿石中与磁铁矿共生的磷灰石, 磷灰石中少见其他矿物的包体; (f)—脉状矿石中与磁铁矿共生的磷灰石

(a)—sample ATC—16, diorite porphyry from the Taocun iron deposit; (b)—Sample TC—01, disseminated magnetite ore occurred in diorite porphyry; (c)—sample TC—03 Vein type magnetite ore occurred in diorite porphyry, mainly containing coarse grain magnetite (Mt), apatite (Ap), and actinolite (Act); (d)—Apatite in diorite porphyry, Electron back—scatter image illustrating the inner texture of apatite from diorite porphyry, which contains some other minerals; (e)—Illustrating the coexisting magnetite and apatite in disseminated ore (transmitte light, crossed nicols), Electron back—scatter image illustrating this kind of apatite not contains some other minerals; (f)—Electron back—scatter image illustrating the texture of magnetite and apatite in the vein type ore

在大量的显微镜观察的基础上, 选择出合适的颗粒或区域进行实验的第二部分电子探针分析。电子探针分析在塔斯马尼亚大学的中心实验室完成, 实验的负荷为 15kV, 电子束能量为 20nA, 斑束直径为 2 $\mu$ m, 大多数元素的分析精度高于 1%。实验的第三部分是 LA-ICP-MS 分析, 实验在澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心 (Centre of Excellence in Ore Deposit (CODES), University of Tasmania) LA-ICP-MS 室完成。分析仪器为 HP4500 型四极杆质谱仪和 UP-213 Nd:YAG 激光剥蚀系统。实验过程中采用 He 作为剥蚀物质的载气。实验过程中采用 35~50 $\mu$ m 的激光束对分析样品进行斑点式剥蚀, 频率为 5Hz, 激光的能量约为 2.4~2.7J/cm<sup>2</sup>。每个样品分析点的分析时间为 90s, 其中包括 30s 的剥蚀前的背景值测定, 接下来激光开启后的 60s 的时间内接收的数据为有效分析数据。所有的分析数据都必须用 NIST612 标样值

来进行校正 (Danyushevsky et al., 2003), 且以 Ca 作为内标元素来进行元素含量的计算。其中 NIST612 标样是一个添加了部分元素的人工合成的玻璃圆盘, 在每分析一小时之后, 都必须分析两次标样。相关的具体实验步骤参见相关的参考文献 (周涛发等, 2010; Danyushevsky et al., 2004; Flem et al., 2002)。

#### 4 实验结果

陶村铁矿床中不同类型磷灰石的电子探针分析结果见表 1。从表 1 中的数据可以看出, 三种磷灰石的主要元素成分变化范围都很小, Ap-I (辉石闪长岩中的磷灰石) 中 CaO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量变化范围分别为 54.07%~54.75% 和 40.21%~41.44%; Ap-D (浸染状矿石中的磷灰石) 中 CaO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量变化范围分别为 53.68%~54.28% 和 39.88%~41.01%; Ap-V (脉状矿石中的磷灰石) 中 CaO 和

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量变化范围分别为 53.75%~55.5% 和 40.07%~41.75%。Ap-I、Ap-D 和 Ap-V 中均含有较高的 F,均为氟磷灰石。其中 Ap-D 中 F 含量略高于 Ap-V 和 Ap-I,含量变化范围为 3.69%~4.02%,Ap-V 和 Ap-I 中 F 的含量比较接近,含量变化范围分别为 2.99%~3.82% 和 3.4%~3.94%。所有的磷灰石中还含有少量的 S 和 Cl。

表 1 磷灰石主要元素分析结果(%)  
Table 1 Concentration of major elements in apatite (%)

类型	样号	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	FeO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Total
Ap-D	TC-01-01	0.10	0.22	0.00	0.35	0.00	54.28	0.01	0.03	0.21	40.09	4.02	99.32
	TC 01 02	0.00	0.17	0.00	0.61	0.00	54.09	0.05	0.05	0.40	39.88	3.80	99.04
	TC-01-03	0.07	0.18	0.01	0.71	0.00	53.68	0.02	0.08	0.44	41.01	4.01	100.21
	TC-01-04	0.00	0.18	0.01	0.88	0.00	54.16	0.02	0.08	0.51	40.47	3.69	100.01
	TC-01-05	0.00	0.08	0.00	0.90	0.01	53.73	0.00	0.05	0.42	40.06	3.87	99.11
Ap-V	TC-02-01	0.21	0.29	0.07	0.92	0.01	54.47	0.03	0.07	0.47	40.89	3.42	100.85
	TC-02-02	0.20	0.27	0.06	0.88	0.02	54.56	0.00	0.07	0.42	40.91	3.62	101.00
	TC-02-03	0.16	0.29	0.06	0.93	0.01	54.52	0.01	0.11	0.48	40.07	3.17	99.82
	TC-02-04	0.21	0.26	0.04	0.96	0.02	54.69	-0.02	0.13	0.43	41.13	3.37	101.22
	TC-02-05	0.19	0.29	0.06	0.92	0.01	54.29	0.02	0.12	0.47	40.95	3.50	100.83
	TC-02-06	0.19	0.31	0.05	0.91	0.02	54.81	0.03	0.09	0.51	40.49	3.16	100.56
	TC-02-07	0.20	0.33	0.03	0.95	-0.01	54.57	0.01	0.12	0.53	40.34	3.32	100.39
	TC-03-01	0.21	0.31	0.04	1.04	-0.01	54.40	-0.01	0.09	0.48	40.58	3.20	100.33
	TC-03-02	0.20	0.25	0.04	0.75	0.00	54.47	-0.02	0.12	0.39	40.84	2.99	100.03
	TC-03-03	0.26	0.29	0.06	1.02	0.01	54.25	0.01	0.10	0.50	40.53	3.14	100.16
	TC-03-04	0.16	0.34	0.05	0.86	-0.01	53.88	0.03	0.08	0.43	40.98	3.15	99.96
	TC-03-05	0.16	0.33	0.06	0.88	-0.01	54.19	0.01	0.11	0.48	40.87	3.53	100.61
	TC-03-06	0.24	0.28	0.05	0.79	0.00	53.94	0.01	0.08	0.43	40.67	3.49	99.98
	TC-03-07	0.19	0.33	0.08	0.84	0.00	54.05	0.03	0.08	0.46	40.78	3.22	100.06
	TC-03-08	0.05	0.04	0.01	0.08	0.01	55.50	0.03	0.00	0.20	41.26	3.83	101.02
	TC-03-09	0.23	0.28	0.07	0.83	0.00	53.75	0.01	0.13	0.46	40.68	3.41	99.87
	TC 03-10	0.01	0.02	-0.02	0.05	0.01	55.46	0.00	0.00	0.01	41.75	3.57	100.86
Ap-I	ATC-16-01	0.13	0.34	0.02	0.31	0.02	54.32	0.01	0.07	0.43	40.94	3.57	100.14
	ATC 16-02	0.04	0.16	0.02	0.24	0.03	54.75	0.05	0.06	0.19	40.82	3.45	99.81
	ATC-16-03	0.14	0.20	0.02	0.30	0.00	54.61	0.00	0.04	0.29	41.23	3.40	100.24
	ATC-16-04	0.16	0.31	0.02	0.30	0.00	54.07	0.04	0.05	0.49	40.21	3.62	99.28
	ATC-16-05	0.09	0.32	0.00	0.33	0.00	54.12	0.00	0.00	0.26	40.48	3.58	99.18
	ATC-16-06	0.11	0.13	0.00	0.26	-0.01	54.43	-0.02	-0.01	0.08	41.15	3.55	99.67
	ATC-16-07	0.16	0.21	-0.01	0.29	0.00	54.18	0.02	0.09	0.22	40.97	3.50	99.63
	ATC-16-08	0.17	0.16	0.01	0.35	0.01	54.35	-0.03	0.06	0.53	41.44	3.66	100.71
	ATC-16-09	0.11	0.27	-0.01	0.31	0.00	54.24	0.04	0.04	0.52	40.34	3.58	99.44
	ATC-16-10	0.16	0.33	0.03	0.29	0.02	54.56	-0.01	0.03	0.52	40.59	3.60	100.12
	ATC 16-11	0.10	0.22	-0.02	0.38	0.01	54.29	0.02	0.04	0.15	40.69	3.94	99.82
	ATC-16-12	0.12	0.28	0.02	0.30	0.01	54.32	-0.02	0.01	0.37	40.82	3.62	99.85
	ATC-16-13	0.14	0.35	0.01	0.32	0.00	54.34	0.00	0.08	0.31	40.79	3.60	99.93

综合考虑磷灰石的理想元素组成,可能以类质同像等方式进入到磷灰石晶格之中的元素和已发表的相关磷灰石的微量元素组成的数据,本次实验选定了 39 种元素进行 LA-ICP-MS 分析,分析结果见表 2。从表 2 和图 4 中可以看出岩浆岩中的磷灰石(Ap-I)和两种类型矿石中磷灰石(Ap-D 和 Ap-V)的微量元素含量特征为:

辉石闪长玢岩中磷灰石(Ap-I)含有较高的 Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、

Th 和 U,其含量值显著高于仪器检测限值,其中 Mn 的含量为  $78.96 \times 10^{-6} \sim 147.31 \times 10^{-6}$ ,Fe 含量为  $228.56 \times 10^{-6} \sim 370.63 \times 10^{-6}$ ,Y 的含量为  $310.16 \times 10^{-6} \sim 767.66 \times 10^{-6}$ ,Zr 的含量为  $0.42 \times 10^{-6} \sim 4.69 \times 10^{-6}$ ,Yb 的含量为  $15.13 \times 10^{-6} \sim 105.76 \times 10^{-6}$ ,Lu 的含量为  $3.4 \times 10^{-6} \sim 12.72 \times 10^{-6}$ , $\Sigma$ REE 的含量为 2508.2~5760.96 ppm。所分析的其余元素的含量值基本都低于仪器的检测限。

表 2 磷灰石微量元素 LA-ICP-MS 分析结果 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 2 Cooncentration ( $\times 10^{-6}$ ) of trace elements in apatite by LA-ICP-MS

样品编号	TC-01-01	TC-01-02	TC-01-03	TC-01-04	TC-01-05	TC-01-06	TC-01-07	TC-01-08	TC-01-09	TC-01-10	TC-02-01	TC-02-02	TC-02-03	TC-02-04	TC-02-05	TC-02-06	TC-02-07	TC-03-01	TC-03-02	
类型	Ap-D										Ap-V									
Na	4731.14	3268.61	3256.41	3576.78	3842.33	4432.14	3178.61	4253.41	3678.78	3992.33	1274.87	1269.37	1490.58	1279.05	1264.50	1095.20	1163.95	1092.26	1166.52	
Mg	1016.84	1225.21	1042.83	1024.79	1086.10	1056.44	1165.55	1032.81	1021.73	1046.03	404.71	422.38	458.79	433.87	420.58	357.68	428.88	375.32	631.45	
Al	88.89	15.23	<	94.99	26.72	58.89	25.24	11.12	34.25	46.78	<0.300	<0.292	<0.302	<0.349	<0.384	<0.331	0.40	<0.433	1.87	
Si	2878.85	2780.32	2859.39	2805.78	2917.01	2908.83	2783.31	2833.33	2800.58	2913.05	1562.66	1474.16	1654.72	1590.25	1432.63	1734.88	1601.09	1618.37	1734.36	
K	230.85	62.28	17.78	100.44	20.38	23.84	22.26	47.74	101.41	40.34	4.34	3.81	39.46	2.69	9.92	2.05	2.10	2.25	4.58	
Sc	0.41	0.33	0.38	0.38	0.39	0.31	0.34	0.36	0.33	0.35	0.05	<0.088	<0.084	<0.055	<0.074	<0.075	<0.077	<0.082	0.43	
Ti	26.38	0.39	<	0.97	6.22	20.32	0.35	4.32	0.92	4.23	<0.924	<0.803	<0.955	<0.966	<0.736	<0.878	<0.665	<0.758	<0.899	
V	78.80	64.18	58.98	70.31	69.18	58.40	64.70	54.96	60.41	63.19	54.99	51.77	52.05	53.28	52.00	58.77	63.57	54.84	74.48	
Cr	17.17	71.95	25.74	30.77	40.95	16.18	41.95	35.75	33.72	44.25	<1.842	<1.814	<2.001	<1.922	<1.946	<1.510	<1.651	<1.915	<1.862	
Mn	265.09	276.61	275.06	296.78	271.20	261.04	256.66	275.09	226.38	275.22	177.06	176.33	192.17	176.72	174.87	170.76	344.65	168.76	1356.86	
Fe	3406.66	1103.33	1302.48	2177.78	2722.22	3106.09	1104.32	1301.42	2157.74	2442.24	720.24	703.01	756.51	765.62	698.99	679.94	869.54	682.90	1317.07	
Co	0.23	0.22	0.04	0.22	0.20	0.28	0.23	0.03	0.22	0.15	0.08	0.06	0.10	0.10	0.07	0.09	0.09	0.06	0.13	
Ni	3.62	2.66	5.15	4.33	2.76	2.67	3.66	4.15	4.35	2.45	0.34	0.27	0.17	0.29	0.29	0.24	0.24	0.26	<0.191	
Cu	2.30	3.38	0.01	1.10	2.35	4.30	3.38	0.02	1.17	1.37	<0.143	<0.108	0.17	<0.134	0.18	0.13	0.18	0.14	0.38	
Zn	2.65	2.56	1.40	2.47	1.95	2.64	1.56	2.34	2.68	1.32	<0.621	<0.630	5.18	<0.649	1.01	<0.549	<0.625	<0.617	0.52	
Ga	36.51	35.10	35.52	36.16	35.25	36.58	35.17	35.22	36.55	36.52	0.45	0.45	0.52	0.41	0.46	0.54	0.54	0.49	0.49	
Ge	3.65	4.62	4.33	3.95	4.17	3.03	4.89	4.31	3.05	3.14	8.23	7.63	7.54	7.66	7.12	8.21	7.65	8.13	7.71	
Rb	0.26	0.25	0.15	0.63	0.32	0.25	0.26	0.14	0.62	0.31	0.06	0.03	0.24	0.04	0.07	0.04	0.03	0.03	0.05	
Sr	1141.77	982.02	1231.42	1043.68	1114.07	1141.76	982.02	1211.16	943.36	1104.37	637.43	624.14	620.89	626.68	621.78	622.50	627.66	626.37	618.31	
Y	465.39	524.70	550.43	514.20	497.64	464.36	522.73	450.45	519.15	457.54	376.82	362.48	386.87	380.55	360.79	373.68	367.45	370.73	368.49	
Zr	2.88	1.51	2.52	1.98	1.76	2.64	2.51	1.54	1.96	1.25	3.06	2.42	2.48	2.79	2.53	3.80	3.78	3.46	4.07	
Ba	6.40	3.68	8.52	5.10	4.77	7.40	4.65	7.42	5.90	5.67	3.89	3.50	5.54	3.64	3.84	3.32	3.02	3.42	3.71	
Pb	3.58	4.10	4.77	4.91	3.96	4.58	4.50	4.84	4.61	4.26	3.31	3.03	3.18	3.13	3.00	2.64	2.92	2.71	2.87	
Th	263.69	298.51	363.84	334.51	398.13	245.33	256.32	263.44	344.21	356.14	286.22	259.67	277.29	275.82	259.15	233.96	251.34	240.50	254.90	
U	14.09	14.39	19.10	15.58	17.34	13.04	16.39	19.45	17.55	14.55	10.05	9.19	9.43	9.60	9.24	11.38	10.65	10.97	10.65	
La	1372.69	1326.79	1847.26	1399.54	1540.44	1372.64	1526.76	1747.76	1499.44	1560.45	1149.71	1072.46	1097.32	1104.34	1058.76	1246.09	1195.96	1210.79	1229.95	
Ce	2992.45	2636.15	3767.16	3674.08	2759.84	2972.48	2935.17	3747.16	3684.07	2756.34	2033.04	1895.08	1961.41	1972.73	1879.17	2138.31	2065.06	2099.23	2109.20	
Pr	310.04	255.36	373.49	278.41	301.95	311.03	253.31	343.43	255.45	308.35	187.79	177.35	185.59	183.16	174.86	195.39	191.20	194.56	190.59	
Nd	1047.99	892.00	1289.04	1017.80	992.01	1347.29	993.06	1259.53	1217.30	1002.03	666.50	626.17	662.36	655.99	625.02	688.29	677.34	691.24	672.82	
Sm	145.53	134.42	189.19	185.13	149.73	175.32	132.18	169.69	183.33	143.53	100.11	93.73	100.18	99.42	93.92	100.25	99.81	101.31	98.33	
Eu	19.48	16.86	29.00	20.55	18.22	17.58	18.90	29.43	23.65	17.52	14.00	13.22	14.00	13.86	13.19	14.05	14.13	13.81	14.92	
Gd	111.59	105.08	153.70	108.90	121.78	141.54	115.02	143.60	107.84	125.68	83.86	79.56	85.51	83.88	79.30	82.32	81.04	84.23	80.62	
Tb	14.38	14.36	19.78	18.77	15.68	16.36	14.39	14.75	19.57	16.65	10.22	9.69	10.33	10.27	9.59	9.87	9.97	10.02	9.72	
Dy	83.26	82.07	115.91	90.12	91.29	87.29	81.35	112.21	89.12	81.25	59.52	57.03	61.85	60.15	56.24	57.23	57.99	59.18	56.69	
Ho	15.43	15.60	21.89	17.70	16.11	16.33	17.40	23.82	16.71	16.15	11.82	11.31	12.08	11.96	11.40	11.49	11.53	11.57	11.28	
Er	44.86	44.39	63.00	46.38	51.24	47.96	46.93	63.06	47.36	57.55	32.65	30.75	33.21	32.97	30.97	31.68	31.26	31.55	31.14	
Tm	5.88	5.85	7.90	5.84	5.90	6.79	6.65	6.78	5.67	5.54	4.38	4.30	4.49	4.36	4.10	4.15	4.24	4.21	4.06	
Yb	34.24	34.76	46.63	40.86	41.80	36.34	36.23	43.57	34.56	46.20	26.72	25.92	27.47	26.91	25.53	25.24	25.30	25.92	25.17	
Lu	5.31	5.17	6.99	5.61	5.25	5.21	5.47	5.34	6.67	4.45	3.94	3.75	4.02	3.91	3.77	3.69	3.69	3.69	3.81	
ΣREE	6203.13	5568.87	7930.92	6909.70	6111.25	6554.15	6182.83	7710.11	7190.75	6141.69	4384.26	4100.33	4259.81	4263.91	4065.81	4608.13	4468.53	4541.32	4538.28	
LREE/HREE	18.70	17.12	17.20	19.68	16.51	17.32	18.12	17.66	20.96	16.38	17.81	17.44	16.83	17.19	17.41	19.41	18.86	18.71	19.40	
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	28.76	27.38	28.42	24.57	26.43	27.10	30.23	28.78	31.12	24.23	30.87	29.68	28.65	29.43	29.74	35.41	33.91	33.51	35.05	
δEu	0.45	0.42	0.50	0.41	0.40	0.33	0.46	0.56	0.47	0.39	0.45	0.46	0.45	0.45	0.45	0.46	0.47	0.44	0.50	

续表 2

样品编号	TC-03-03	TC-03-04	TC-03-05	TC-03-06	TC-03-07	TC-03-08	ATC-16-01	ATC-16-02	ATC-16-03	ATC-16-04	ATC-16-05	ATC-16-06	ATC-16-07	ATC-16-08	ATC-16-09	ATC-16-10	ATC-16-11	ATC-16-12	ATC-16-13
类型	Ap-V										Ap-I								
Na	1147.06	1274.94	1241.42	1290.24	1287.70	1274.08	933.71	417.20	1161.07	1128.85	696.68	978.14	1009.47	642.77	1281.80	1405.92	772.95	901.25	1059.11
Mg	369.98	410.63	409.41	411.22	419.95	410.52	74.33	111.36	94.95	86.91	84.88	83.42	67.63	117.46	92.15	166.15	88.82	110.06	103.72
Al	<0.375	<0.312	10.55	<0.354	<0.329	<0.357	<0.480	<0.683	0.97	<0.426	<0.484	<0.477	<0.523	<0.723	<0.487	<0.417	<0.499	<0.507	<0.523
Si	1674.12	1573.60	1591.68	1564.37	1552.22	1732.38	1160.18	1031.56	1516.52	1426.53	753.66	1191.54	1046.60	1336.20	1493.67	999.04	1275.97	880.80	1545.43
K	1.62	4.74	5.12	4.11	6.54	2.26	3.67	<2.547	7.58	<2.570	4.34	<2.303	<2.691	<2.637	2.96	<2.786	3.06	<2.363	<2.477
Sc	<0.074	<0.071	<0.079	<0.066	<0.070	<0.081	<0.099	<0.087	<0.093	<0.083	<0.090	<0.083	<0.106	<0.098	<0.097	<0.094	<0.083	<0.081	<0.099
Ti	<0.749	<0.826	<0.843	<0.883	<1.067	<0.789	<0.656	<0.568	0.62	0.87	<0.712	<0.802	<0.547	<0.760	<0.782	<0.620	<0.712	<0.728	<0.888
V	56.55	50.94	51.03	52.89	52.07	50.51	21.42	14.44	45.32	31.15	15.30	21.49	18.27	19.56	37.57	26.46	22.81	22.42	34.41
Cr	<1.722	<2.201	<1.486	<1.872	1.54	<1.750	<1.036	<1.161	<1.177	<1.229	<1.348	<1.115	<1.409	<1.245	<1.265	<1.234	<1.169	<1.267	<1.341
Mn	173.74	181.93	183.21	179.93	178.41	184.60	86.64	83.74	82.50	87.04	78.96	86.66	147.31	101.48	84.12	95.84	84.36	100.58	83.45
Fe	704.75	678.45	704.13	690.86	726.81	674.21	318.68	256.03	260.41	286.59	228.56	301.91	370.63	272.50	278.74	313.27	281.44	342.06	254.15
Co	0.09	0.08	0.08	0.06	0.08	0.09	0.11	0.06	0.08	<0.041	0.05	<0.038	0.08	<0.043	0.07	0.09	0.04	0.06	0.06
Ni	0.20	0.40	0.24	0.31	0.29	0.26	0.28	0.24	0.30	0.30	0.44	0.33	0.33	0.38	0.40	0.47	0.45	0.38	0.33
Cu	0.20	0.13	0.19	<0.136	0.13	0.14	<0.204	0.29	0.28	0.43	0.21	0.37	0.28	<0.162	0.38	0.29	0.18	0.33	0.39
Zn	<0.554	<0.622	<0.533	<0.575	0.75	<0.478	<0.389	0.74	<0.400	<0.472	0.55	<0.465	0.37	<0.474	<0.425	0.50	<0.390	<0.442	0.44
Ga	0.58	0.44	0.40	0.41	0.46	0.42	0.46	0.35	0.36	0.51	0.42	0.46	0.45	0.40	0.45	0.24	0.51	0.43	0.38
Ge	8.32	7.63	7.28	7.52	7.19	7.69	12.97	6.25	7.25	13.96	9.57	12.66	12.74	10.76	11.86	5.53	15.12	12.00	10.58
Rb	0.03	0.03	0.05	0.04	0.06	0.03	0.07	0.07	<0.053	0.08	0.05	0.09	<0.061	0.06	0.07	<0.060	0.09	0.09	0.06
Sr	622.90	591.47	599.68	597.63	603.90	590.52	587.39	598.64	604.98	573.67	588.87	565.50	567.89	676.94	586.06	602.67	577.06	575.44	600.23
Y	374.28	348.83	341.05	342.54	340.26	343.62	670.11	310.16	337.17	719.62	464.88	767.66	696.72	578.07	650.46	301.39	702.83	585.18	586.01
Zr	3.52	2.82	2.68	2.67	2.73	2.75	1.55	1.35	2.15	4.69	0.85	1.26	1.27	1.51	3.26	0.42	1.96	1.08	2.05
Ba	3.47	3.19	3.65	3.67	3.36	3.12	2.97	1.45	2.00	2.43	2.32	2.58	3.53	1.26	2.32	0.91	2.76	2.94	1.96
Pb	2.71	2.41	2.29	2.25	2.34	2.34	1015.82	800.00	727.41	1013.10	697.16	996.71	1059.41	1046.03	969.11	548.51	1033.00	903.32	856.31
Th	252.04	211.16	208.61	213.57	218.96	218.50	2356.01	1488.25	1451.46	2378.55	1563.99	2334.16	2396.57	2227.41	2227.83	1129.99	2410.28	2065.66	1953.11
U	10.94	8.88	9.13	8.94	9.19	9.31	278.38	148.10	149.81	282.50	183.34	279.70	282.57	237.85	255.41	116.03	289.04	243.64	223.83
La	1227.41	1103.32	1097.73	1097.40	1109.61	1122.75	1167.35	539.85	565.54	1153.58	802.47	1169.96	1183.93	918.97	1049.48	439.84	1243.38	1015.24	925.28
Ce	2121.50	1953.53	1930.87	1954.16	1968.99	1984.57	218.41	85.61	94.48	216.24	153.17	222.58	222.27	158.34	195.72	74.88	234.07	187.36	175.12
Pr	194.44	179.12	176.91	178.93	179.29	179.91	18.18	10.80	10.29	18.42	11.21	14.62	20.54	16.47	16.11	8.97	19.39	14.49	13.27
Nd	699.03	624.65	620.18	630.58	631.23	634.26	199.04	80.47	85.98	196.17	146.43	209.77	200.37	140.55	178.44	67.46	214.60	170.97	165.16
Sm	102.20	90.32	89.93	91.56	90.27	90.70	24.39	9.74	10.71	24.78	17.69	26.30	24.50	17.74	22.36	8.45	25.90	21.12	20.70
Eu	13.85	12.93	12.92	13.30	13.23	13.28	133.96	53.87	60.41	137.58	94.74	147.60	136.35	100.14	124.56	48.40	141.71	115.49	117.05
Gd	84.50	74.95	73.92	75.07	74.28	76.03	24.20	10.67	11.66	25.94	17.28	27.25	24.96	19.43	23.19	9.64	26.04	21.11	21.76
Tb	10.08	9.03	8.81	8.90	8.83	8.97	64.62	29.79	32.19	70.66	44.84	74.50	66.65	54.36	63.09	27.62	66.90	56.37	59.32
Dy	58.91	52.34	50.61	52.40	52.13	53.54	7.54	3.59	3.80	8.33	5.00	8.76	7.68	6.69	7.37	3.41	7.60	6.57	6.87
Ho	11.67	10.26	10.11	10.40	10.33	10.35	42.63	20.91	22.87	50.03	27.98	50.04	45.00	40.73	43.54	21.93	43.39	37.72	40.29
Er	31.59	28.58	28.28	28.97	28.62	28.51	5.64	2.71	2.97	6.49	3.67	6.58	5.73	5.47	5.83	3.07	5.67	4.94	5.25
Tm	4.26	3.80	3.77	3.79	3.81	3.79	0.44	0.72	1.39	0.48	0.34	0.72	0.49	1.24	0.62	1.14	0.44	0.43	0.53
Yb	25.91	22.71	22.83	23.49	23.34	22.90	23.26	47.90	105.76	27.56	15.13	48.86	23.02	104.63	36.11	80.84	27.89	19.62	32.76
Lu	3.82	3.50	3.52	3.54	3.47	3.62	4.64	7.86	12.46	5.22	3.40	9.05	4.72	12.72	6.49	6.36	5.34	5.08	6.35
ΣREE	4589.15	4169.05	4130.39	4172.47	4197.44	4233.18	5556.17	3284.37	3229.57	5582.39	3768.97	5568.53	5676.52	4990.17	5182.02	2508.20	5760.96	4863.98	4583.33
LREE/HREE	18.89	19.32	19.46	19.20	19.49	19.38	10.07	14.51	13.01	9.74	9.54	9.11	10.10	11.96	10.06	12.20	9.83	10.20	9.50
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	33.98	34.85	34.48	33.51	34.10	35.17	17.09	27.44	22.82	14.52	17.87	14.29	16.89	18.42	15.96	17.94	17.08	17.18	15.24
δEu	0.44	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.26	0.39	0.34	0.27	0.23	0.20	0.29	0.33	0.26	0.38	0.26	0.24	0.23



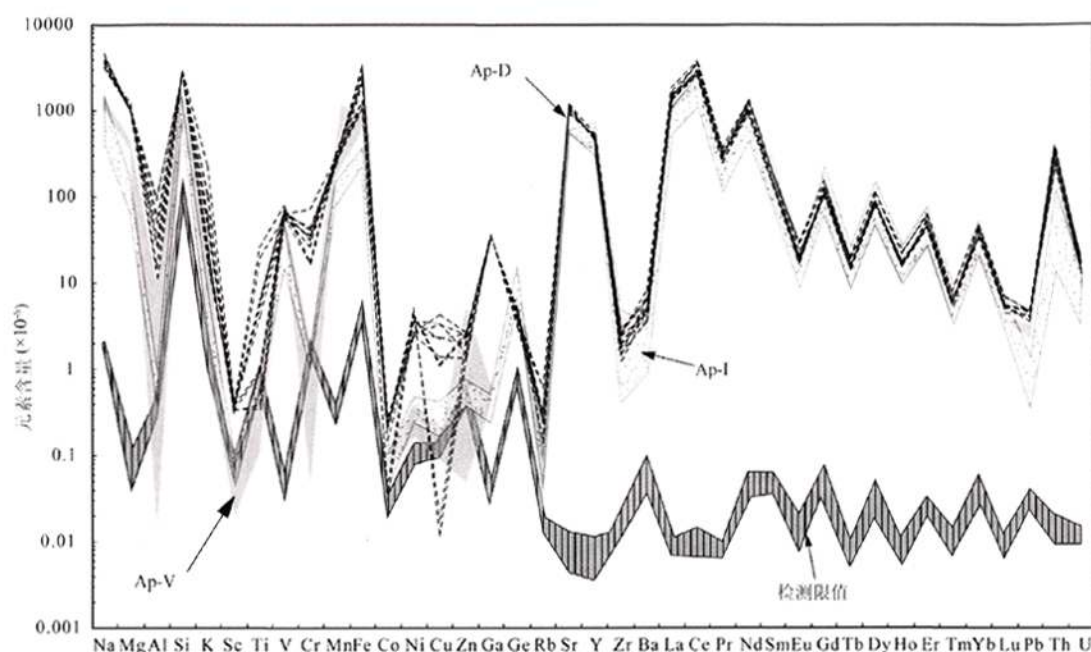


图4 陶村铁矿床磷灰石 LA-ICP-MS 微量元素分析值及仪器检测限对照图  
Fig. 4 LA-ICP-MS analytical results of apatite from the Taocun iron deposit which compare with detection limits of the instrument

浸染状磁铁矿矿石中的磷灰石(Ap-D)中所含有的微量元素与Ap-I存在一定的差异,该类磷灰石中除了含有较高的Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th和U之外,还含有Al、Sc、Cr、Ni和Cu。其中Mn的含量为226.38~296.78 ppm,Fe含量为1103.33~3406.66 ppm,Y的含量为450.45~550.43 ppm,Zr的含量为1.25~2.88 ppm,Yb的含量为34.24~46.63 ppm,Lu的含量为4.45~6.99 ppm,ΣREE的含量为6111.25~7930.92 ppm,Cu的含量为0.01~4.30 ppm。

脉状磁铁矿矿石中的磷灰石(Ap-V)中含有较高的Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th和U。Zr的含量为2.42~4.07 ppm,Y的含量为340.26~386.87 ppm,Mn的含量值集中在168.76~192.17 ppm(只有两个点的值偏高,其值分别为344.65 ppm和1356.86 ppm)、Fe含量为674.21~1317.07 ppm,Yb的含量为22.71~27.47 ppm,Lu的含量为3.47~4.02 ppm,ΣREE的含量为4065.81~4589.15 ppm。与Ap-D不同的是Al、Sc、Cr、Ni和Cu在这类磷灰石中的含量较低,只有少数分析点值高于仪器的检测限。

## 5 讨论

### 5.1 磷灰石中微量元素的赋存规律及意义

磷灰石的化学通式为 $(X_2Z)_{10}F_2Cl_2OH_2$ ,式中X代表Ca、Sr、Ba、Pb、Na、Ce、Y等,Z主要为P,还可为As、V、Si等。本次所分析三类磷灰石含有多种微量元素。从图5所展示的LA-ICP-MS外部信号图像也可以看出,大部分元素(如Sr、REE等)的信号谱线非常平坦,这说明这些元素在所分析的磷灰石中是均匀分布于晶格之中的。而Al、Na、K、Si等元素的信号谱线则出现异常的波动,部分元素(如图5中的Na、K)具有相同的波动趋势,这说明,这部分元素在磷灰石中以其他矿物包体的形式存在,这与前面在显微镜和背散射图像中观察到的现象相吻合。Fe、Cu、Pb、Zn等常见的成矿金属元素在磷灰石中的含量通常较低,其信号谱线常出现多处尖峰,这表明这些元素在磷灰石中是以细小的矿物包体形式存在的,在本次分析的样品中这种现象主要出现在辉石闪长岩样品的磷灰石中。

磷灰石微量元素的变化特征对确定磷灰石和相应岩石的成因类型、成矿流体的演化特征和矿床成因具有一定的意义。Belousova et al. (2002)曾根据

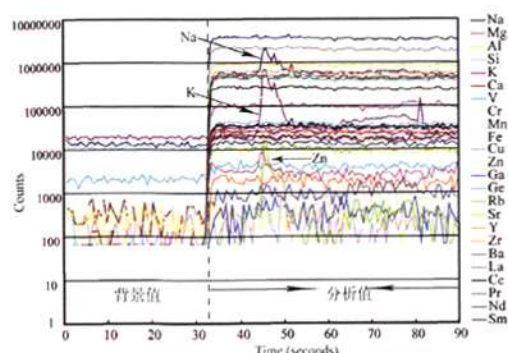


图5 LA-ICP-MS分析磷灰石时的典型电感耦合等离子质谱输出信号图谱

Fig. 5 Typical ICPMS counts output for apatite analyses by laser ablation

不同地方不同类型岩石中磷灰石的微量元素分析结果,总结了从基性岩石到酸性岩石中磷灰石中部分元素含量的变化规律(如 REE、Y、Mn、Yb 等),为本文探讨陶村铁矿床被辉石闪长玢岩的演化提供了参考。从图 6a 可以看出,辉石闪长玢岩中磷灰石的 Zr 和 P 呈现负相关关系,表明随着岩浆的演化,岩浆中 Zr 的含量是逐渐增加的。图 6b、c、d 中显示了 Lu、Y 和 Yb 与 Zr 之间的含量变化关系,其中 Ap-I 中的 Zr、Lu、Y 和 Yb 的含量变化范围较大,数据点分布范围覆盖了 Ap-D 和 Ap-V 的数据点分布范围,这表明陶村铁矿床的成矿热液与辉石闪长玢岩密切相关,可能直接来源于辉石闪长玢岩。Ap-D 中 Zr 的含量低于 Ap-V 的含量,而 Ap-D 中 Lu、Y 和 Yb 的含量高于在 Ap-V 的含量。说明从浸染状矿化到脉状矿化, Lu、Y 和 Yb 在成矿热液中的含量是递减的,而 Zr 的含量是增加的。矿石中 Mn 与 Zr 的相关关系体现在图 6e 中,大部分 Ap-V 中 Mn 含量低于 Ap-D。这是因为磷灰石更倾向于吸纳  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  可以直接替换磷灰石中的  $Ca^{2+}$  (Marshall, 1988),陶村铁矿床中脉状矿石主要发育于岩体顶部的裂隙中,矿化发生的环境比浸染状矿化的环境更加氧化,因此脉状矿石磷灰石中的 Mn 含量比浸染状磷灰石低。

陶村铁矿床中两种类型矿石中磷灰石 (Ap-D 和 Ap-V) 的 REE 球粒陨石标准化图解的分配形式与辉石闪长玢岩中的磷灰石 (Ap-I) 非常一致 (图 7),这说明成矿热液与辉石闪长玢岩密切相关。同时 Ap-D 中的稀土元素含量高于 Ap-V 中的稀土元素含量,这说明从演化到热液的晚期阶段,成矿热液

中稀土元素含量降低。Ce 和 Eu 均是变价元素,他们在球粒陨石标准化图解中可以产生一定的异常。磷灰石中的 Ce 异常一般很弱,本次分析的样品中只有个别点出现弱的正异常,但其值均小于 1.1。而磷灰石中的 Eu 异常非常普遍,从 Ap-I→Ap-D→Ap-V,负的 Eu 异常逐渐减弱 (图 6f、图 7),这可能说明了脉状磷灰石结晶所处的环境氧逸度更高。

宁芜玢岩铁矿床在很长一段时间内被认为是岩浆成因 (李秉伦等, 1984; 宁芜项目编写小组, 1978; 常印佛等, 1991; 翟裕生等, 1992; 余金杰等, 2002), 中国科学院地球化学研究所 (1987) 和卢冰等 (1990) 又提出了热液交代成因。近年来,很多学者又围绕玢岩铁矿床开展了大量的工作 (Jiang et al., 2006; 陈毓川等, 2006; Mao et al., 2006; 毛景文等, 2008; Hou et al., 2009; 范裕等, 2010; Zhou et al., 2011), 但是与矿床成因相关的很多问题还需要进一步讨论。通过上述讨论我们得知,陶村铁矿床的成矿流体来源于辉石闪长玢岩,从浸染状矿化到脉状矿化,成矿流体的氧逸度升高,成矿流体中的 Y、REE 等元素的含量降低。最近宁芜玢岩型铁矿成矿年代学研究也表明,陶村铁矿床的成矿时代 ( $129.3 \pm 1.1$  Ma) 与矿区内辉石闪长玢岩的形成时代 ( $130.7 \pm 1.8$  Ma) 基本一致 (范裕等, 2010)。马芳等 (2006) 对宁芜盆中段与陶村铁矿床相邻的凹山铁矿床中磷灰石中的流体包裹体和氢氧同位素进行研究也得出,磷灰石中的包裹体主要为气泡包裹体,其均一温度范围为  $410 \sim 800^\circ\text{C}$ ,成矿流体为高温岩浆水,晚期有大气水加入。因此本文认为陶村铁矿床为与辉石闪长玢岩密切相关的热液矿床,成矿热液来源于辉石闪长玢岩。

## 5.2 玢岩铁矿床与 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床的比较

磷灰石是玢岩型铁矿床、Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床中最具代表性的矿物之一。磷灰石中 F 和 Cl 的含量能够反映磷灰石形成时的温度、压力、pH 值和流体成分等信息 (Zhu and Sverjensky, 1991),  $SO_3$  的含量也能指示矿物形成时的氧化还原状态和温度 (Martinsson, 2004; Peng et al., 1997)。同时磷灰石是稀土完全配分型矿物,磷灰石中稀土元素的变化特征对确定辉石成因类型,溶液演化特征,进而探讨矿床成因有着重要的意义。本文收集了近年来发表的 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床中磷灰石的元素组成数据 (Frietsch et al., 1995; Rhodes et al., 1999; Harlov et al., 2002; Edfelt

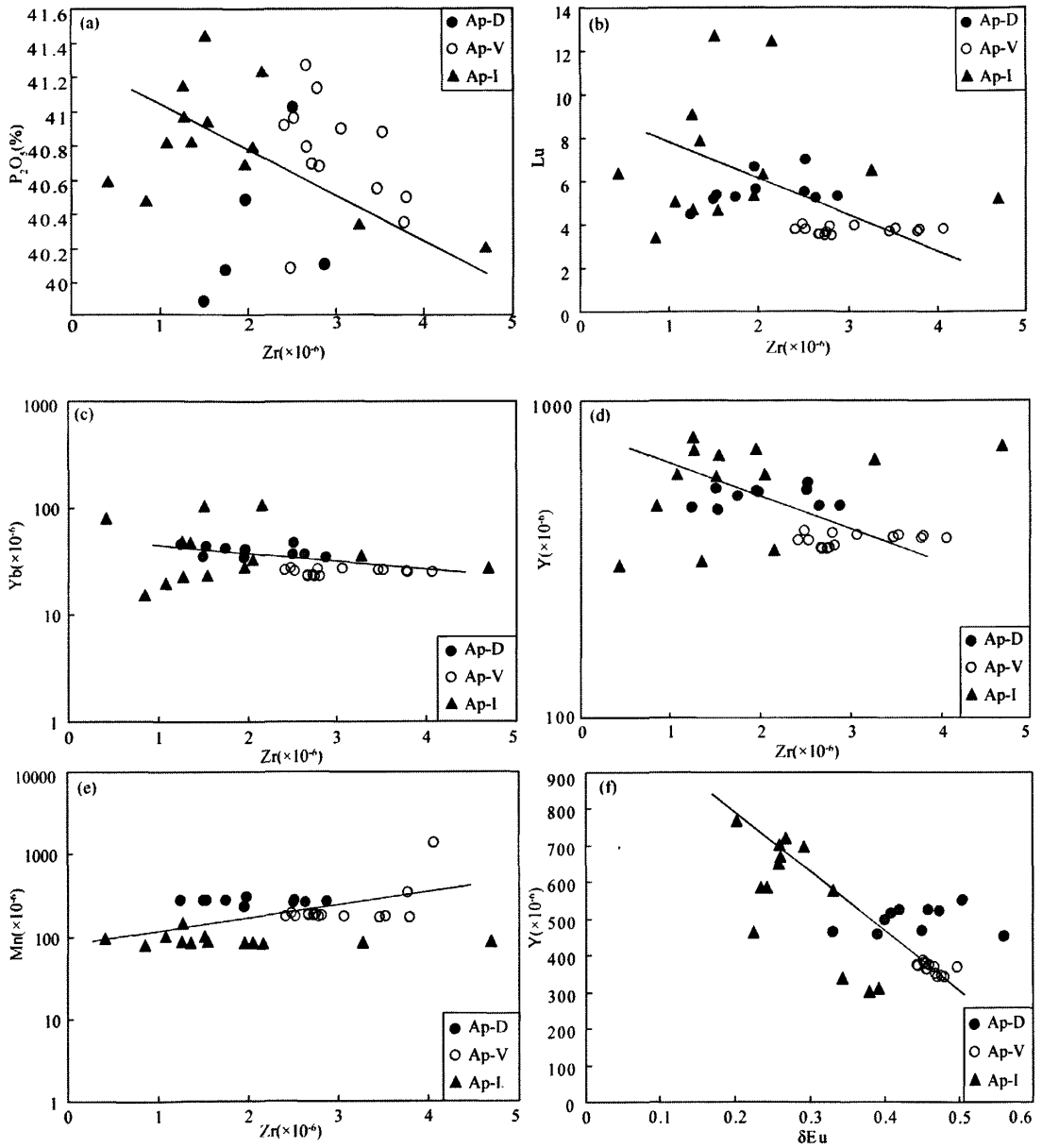


图 6 不同类型磷灰石中微量元素组成: (a)  $P_2O_5$  vs. Zr; (b) Lu vs. Zr; (c) Yb vs. Zr  
(d) Y vs.  $\delta Eu$ ; (e) Zr vs. Mn; (f) Y vs. Zr

Fig. 6 Trace element composition of three types apatite from the Taocun iron deposit: (a)  $P_2O_5$  vs. Zr; (b) Lu vs. Zr; (c) Yb vs. Zr (d) Y vs.  $\delta Eu$ ; (e) Zr vs. Mn; (f) Y vs. Zr

et al., 2007), 将其与陶村铁矿床中磷灰石的化学组成进行了对比。

从图 8 可以看出, 陶村铁矿床中的磷灰石和 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床中的磷灰石一样, 均为氟磷灰石。但是陶村铁矿床和 Kiruna 型铁矿床

中磷灰石 F 的含量高于 IOCG 型矿床高, 且以陶村铁矿床 F 含量最高。陶村铁矿床磷灰石中 Cl 的含量也显著高于 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床的磷灰石。陶村铁矿床磷灰石中  $SO_3$  的含量略低于 Kiruna 型铁矿床, 显著高于 IOCG 型矿床中磷灰



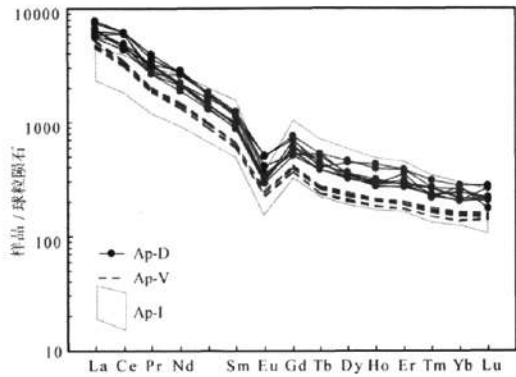


图 7 陶村铁矿床中 3 类磷灰石稀土元素配分曲线

Fig. 7 Chondrite-normalized REE pattern of three types apatite from the Taocun iron deposit

石。由此可见,陶村铁矿床磷灰石中 F、Cl 和  $\text{SO}_3$  的组成特征与 IOCG 型矿床和 Kiruna 型矿床磷灰石的微量元素组成都不完全一致。虽然目前还没有足够的热力学数据供对比参考,但是陶村铁矿床磷灰石中 F、Cl 和  $\text{SO}_3$  的含量与 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床之间的差异表明,以陶村铁矿床为代表的宁芜玢岩式铁矿床与 Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型矿床具有不同的成矿条件。

图 9 显示了陶村铁矿床、Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型铁矿床中磷灰石的稀土元素组成。从图上可以看出,陶村铁矿床磷灰石与 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床磷灰石的稀土元素均以轻稀土富集和显著的负 Eu 异常为特征,但陶村铁矿床磷灰石的稀土总量要高于 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床中的磷灰石,同时陶村铁矿床中磷灰石更加富集轻稀土,轻、重稀土分馏程度更高。这表明陶村铁矿床与 Kiruna 型矿床和 IOCG 型矿床之间存在明显的差异,这也进一步说明以陶村铁矿床为代表的宁芜玢岩型铁矿床可能既不属于 Kiruna 型矿床也不属于 IOCG 型矿床。

## 6 结论

通过对长江中下游成矿带宁芜盆地陶村铁矿床中辉石闪长玢岩中的磷灰石 (Ap-I) 和两类矿石中的磷灰石 (Ap-D 和 Ap-V) 进行 LA-ICP-MS 微量元素原位测定工作获得了如下认识:

(1) 辉石闪长玢岩中的磷灰石 (Ap-I) 和两类矿石中的磷灰石 (Ap-D 和 Ap-V) 中的主要元素成分变化范围都很小,均为氟磷灰石,同时含有少量的 S

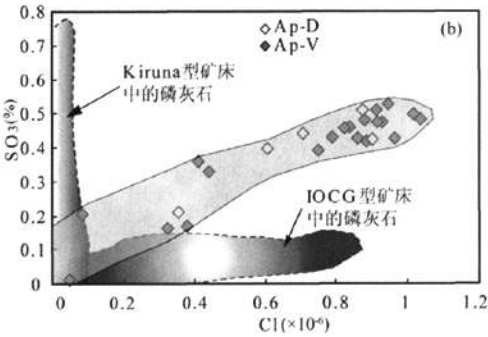
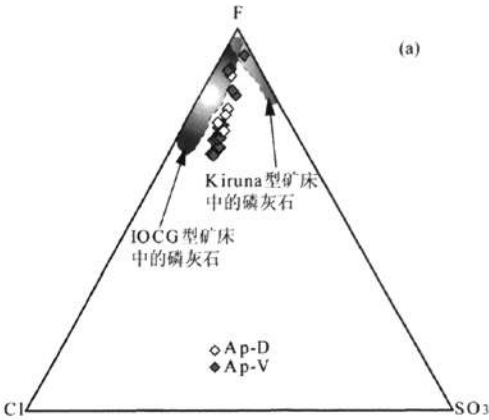


图 8 陶村铁矿床、Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型铁矿床中磷灰石的元素组成 (Kiruna 型铁矿床和 IOCG 型铁矿床中磷灰石的数据来源于 Edfelt, 2007), (a)、(b) 分别为 F-Cl- $\text{SO}_3$  三元图解和 Cl- $\text{SO}_3$  二元图解

Fig. 8 Compositions of apatites from Taocun iron deposit and selected Kiruna-type and IOCG-type deposits (the data of Kiruna and IOCG deposits apatite from Edfelt, 2007). (a), (b) are F-Cl- $\text{SO}_3$  variation diagram and Cl- $\text{SO}_3$  variation diagram, respectively

和 Cl。辉石闪长玢岩中磷灰石 (Ap-I) 含有较高的 Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th 和 U, 其余元素的含量值基本都低于仪器的检测限。浸染状磁铁矿矿石中的磷灰石 (Ap-D) 中所含有的微量元素与 Ap-I 存在一定的差异, 该类磷灰石中除了含有较高的 Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th 和 U 之外, 还含有 Al、Sc、Cr、Ni 和 Cu。脉状磁铁矿矿石中的磷灰石 (Ap-V) 中含有较高的 Na、Mg、Si、V、Mn、Fe、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ba、REE、Pb、Th 和 U。与 Ap-D 不同的是 Al、Sc、Cr、Ni 和 Cu 在这类磷灰石中的含量较低, 只有少数分析点值高于仪器的检测限。

(2) 辉石闪长玢岩中的磷灰石 (Ap-I) 和两类矿

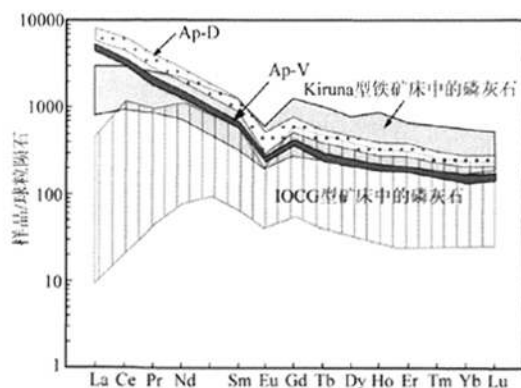


图9 陶村铁矿床、Kiruna型铁矿床和IOCG型铁矿床中磷灰石稀土元素标准化分配模式图(Kiruna型铁矿床和IOCG型铁矿床中磷灰石的数据来源于Edfelt, 2007)  
Fig. 9 Chondrite-normalized REE pattern of host rock and apatite from Taocun iron deposit, apatite from Kiruna-type deposits and IOCG-type deposit (the data of Kiruna and IOCG deposits apatite from Edfelt, 2007)

石中磷灰石(Ap-D和Ap-V)所含Zr、Y、Lu、Yb、Mn和 $\delta$ Eu的变化关系以及稀土元素分配形式表明陶村铁矿床的成矿热液可能来源于辉石闪长岩岩,从浸染状矿化到脉状矿化,成矿热液的氧逸度升高,成矿流体中的Y、REE等微量元素的含量降低。陶村铁矿床为与辉石闪长岩密切相关的岩浆热液型矿床。

(3)陶村铁矿床两类矿石中的磷灰石F、Cl、S和REE的组成特征与Kiruna型矿床和IOCG型矿床之间均存在一定的差异。陶村铁矿床为代表的宁芜岩型铁矿床可能既不属于Kiruna型矿床也不属于IOCG型矿床。

**致谢:**适逢常印佛院士80华诞之际,谨撰写此文表示热烈祝贺!本文在塔斯马尼亚大学CODES的测试工作还得到了该校David Cooke教授、陈华勇博士(Dr. Huayong Chen)、常兆山博士(Dr. Zhaoshan Chang)及Sarah Gilbert女士的帮助和指导,在此表示衷心的感谢!

## 参考文献

- 安徽省化工地质勘查总院. 2004. 安徽省马鞍山市陶村铁矿床生产勘探第一期中间报告, 内部资料.  
常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带: 地质出版社.  
陈毓川, 裴荣富, 王登红. 2006. 三论矿床的成矿系列问题. 地质学报, 80(10): 1501~1508.

- 邓晋福, 叶德隆, 赵海玲, 汤德平, 邵道乾. 1992. 下扬子地区火山作用深部过程与盆地形成. 武汉: 中国地质大学出版社, 1~184.  
范裕, 周涛发, 袁峰, 张乐骏, 钱兵, 马良, David R C. 2010. 宁芜盆地内长岭岩的形成时代及对成矿的指示意义. 岩石学报, 26(9): 2715~2728.  
范裕, 周涛发, 袁峰, 张乐骏, 钱兵, 马良, 谢杰, 杨西飞. 2011. 宁芜盆地岩型铁矿床的成矿时代: 金云母<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar同位素年代学研究. 地质学报, 本辑.  
赖绍聪, 伊海生, 刘池阳, O'Reilly S Y. 2002. 青藏高原北羌塘半岛湖新生代粗面玄武岩橄榄石电子探针和激光探针分析. 矿物学报, 22(2): 107~112.  
赖绍聪, 刘池阳, 伊海生, O'Reilly S Y, Zhang Ming. 2003. 北羌塘新生代火山岩长石矿物激光探针原位测试及其微量元素特征初探. 地质科学, 38(4): 539~545.  
李秉伦, 谢奕汉. 1984. 宁芜地区宁芜型铁矿的成因、分类和成矿模式. 中国科学, 1: 80~85.  
林新多. 1999. 岩浆-热液过渡型矿床. 武汉: 中国地质大学出版社, 33~78.  
卢冰, 胡受奚, 阎雨时, 叶水泉. 1990. 宁芜型铁矿床成因和成矿模式的探讨. 矿床地质, 9(1): 13~25.  
马芳, 蒋少涌, 姜耀辉, 倪培, 凌洪飞. 2006. 宁芜盆地凹山和东山铁矿床流体包裹体和氢氧同位素研究. 岩石学报, 22(10): 2581~2589.  
毛景文, 余金杰, 袁顺达, 程彦博, 谢桂青, 侯可军, 向军峰, 杨宗喜. 2008. 铁氧化物-铜-金(IOCG)型矿床: 基本特征、研究现状与找矿勘查. 矿床地质, 27(3): 267~278.  
聂凤军, 江思宏, 路彦明. 2008. 氧化铁型铜-金(IOCG)矿床的地质特征、成因机理与找矿模型. 矿床地质, 35(6): 1074~1087.  
宁芜岩型铁矿编写组. 1978. 宁芜岩型铁矿. 北京: 地质出版社.  
王元龙, 张旗, 王焰. 2001. 宁芜火山岩的地球化学特征及其意义. 岩石学报, 17(4): 565~575.  
许德如, 肖勇, 马驰, 侯威, 蔡周荣, 符启基, 王力. 2007. 石碌铁-钴-铜(金)多金属矿床: 一个IOCG型层控砂卡岩矿床. 矿物学报, 27: 307~308.  
余金杰, 毛景文. 2002. 宁芜岩型铁矿磷灰石的稀土元素特征. 矿床地质, 21(1): 65~73.  
翟裕生, 姚书振, 林新多. 1992. 长江中下游地区铁铜矿床. 北京: 地质出版社, 1~145.  
张兴春. 2003. 国外铁氧化物铜-金矿床的特征及其研究现状. 地球科学进展, 18(4): 551~557.  
中国科学院地球化学研究所. 1987. 宁芜型铁矿床形成机理. 北京: 科学出版社, 62~76.  
周涛发, 张乐骏, 袁峰, David R Cooke. 2010. 安徽铜陵新桥Cu-Au-S矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位测定及其对矿床成因的制约. 地学前缘, 17(2): 306~319.  
Allen R, Martinsson O, Weihed P. 2004. Svecofennian Ore-Forming Environments: Volcanic-Associated Zn-Cu-Au-Ag, Intrusion-Associated Cu-Au, Sediment-Hosted Pb-Zn, and Magnetite-Apatite Deposits of Northern Sweden. Society of Economic Geologists, Guidebook Series, 33: 131~148.  
Belousova E A, Walters S, Griffin W L, O'Reilly S Y. 2001. Trace element signatures of apatites from granitoids of Mount Isa

- Inlier, north-west Queensland, Australia. *Aust. J. Earth Sci.* 48: 603~619.
- Bizzarro M, Simonetti A, Stevenson R K, Kurslaukis. 2003. In situ  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  investigation of igneous apatites and carbonates using laser-ablation MC-ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2): 289~302.
- Butler I B, Nesbitt R W. 1999. Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167: 335~345.
- Carew M J, Mark G, Oliver N H S, Pearson N. 2006. Trace element geochemistry of magnetite and pyrite in Fe oxide (Cu-Au) mineralised systems: Insights into the geochemistry of ore-forming fluids. 2006 Goldschmidt Conference, Japan; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83.
- Claek C, Grguric B, Schmidt M A. 2004. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olyar Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia. *Ore Geology Reviews*, 25: 237~257.
- Danyushevsky L V, Robinson P, McGoldrick P, Large R, Gilbert S. 2003. LA-ICPMS of sulphides: Evaluation of an XRF glass disc standard for analysis of different sulphide matrixes. Goldschmidt Conference, Japan; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 67~23.
- Edfelt. 2007. The Tj rroj kka Apatite-Iron and Cu(-Au) Deposits, Northern Sweden Products of One Ore Forming Event. Doctoral thesis, Lule University of Technology, Sweden, pp. 1~125.
- Frietsch R, Perdahl J A. 1995. Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna type iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews* 9: 489~510.
- Gunther D, Audetat A, Frischknecht R, Heinrich C A. 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in ? uid inclusions using laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13(4): 263~270.
- Harlov D E, Andersson U B, Forster H J, Nystr? m J O, Dulski P, Broman C. 2002. Apatite-monazite relations in the Kiirunavaara magnetite-apatite ore, northern Sweden. *Chem Geol*, 191: 47~72.
- Hou Tong, Zhang Zhaochong, Du Yangsong, Li Shunting. 2009. Geology of the Gushan iron oxide deposit associated with dioritic porphyries, eastern Yangtze craton, SE China. *International Geology Review*, 51: 520~541.
- Jiang Shaoyong, Ma Fang, Zhao Kuidong, Jiang Yaohui, Ling Hongfei, Ni Pei. 2006. Origin of iron deposits in the Ningwu volcanic basin, Lower Yangtze River district, China; geochemical and isotopic evidence. Goldschmidt Conference Abstracts, A293.
- Klemm D D. 1962. Untersuchungen fiber die Mischkristall bildung im Dreieck diagramm  $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$  und ihre Beziehungen zum Aufbau der nat?rlichen "Bravoite". *Neues Jahrb. Mineral.* Monatsh, 76~91(in German with English abstract).
- Large R R, Maslennikow V V, Robert F, Danyushevsky L V, Chang Zhaoshan. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena gold Province, Russia. *Economic Geology*, 102: 1233~1267.
- Mao Jingwen, Wang Yitian, Lehmann B, Yu Jinjie. Du Andao, Mei Yanxiong, Li Yongfeng, Zang Wenshuan, Stein H J, Zhou Taofa. 2006. Molybdenite Re - Os and albite  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of Cu - Au - Mo and magnetite porphyry systems in the Yangtze River valley and metallogenic implications. *Ore Geology Reviews*, 29(3~4): 307~324.
- Marshall O J. 1988. Cathodoluminescence of Geological Materials, Uniwin Hyman, Boston, pp. 146.
- McGoldrick P J, Maier R C. 2006. Pyrite trace element halos to northern Australian sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposits. Goldschmidt Conference, Japan; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): 411.
- Miguel G, Charles K, Lawrence D M, Roberto M. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 72: 185~205.
- M nch U, Blum N, Halbach P. 1999. Mineralogical and geochemical features of sulphide chimneys from the MESO zone, Central Indian Ridge. *Chemical Geology*, 155: 29~44.
- Oliver L R. 1996. Pyrite composition and ore genesis in the Prince Lyell copper deposit, Mt Lyell mineral field, western Tasmania, Australia. *Ore Geology Review*, 10:231~250.
- Peng G, Luhr J F, McGee J J. 1997. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite. *American Mineralogist* 82(11~12): 1210~1224.
- Rhodes A L, Oreskes N, Sheets S. 1999. Geology and Rare Earth Element Geochemistry of Magnetite Deposits at El Laco, Chile In; Skinner B J (ed) *Geology and ore deposits of the Central Andes*. Society of Economic Geologists, 7: 299~332.
- Ridley W I, Lichte F E. 1998. Major, trace and ultratrace element analysis by laser ablation ICP-MS, in McKibben M A, Shanks W C III, and Ridley W I. *Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes*. Reviews in Economic Geology, 7: 199~215.
- Sha L K, 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63(22), 3861~3881.
- Watling R J, Herbert H K, Abell I D. 1995. The application of ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of selected sulphide minerals. *Chemical Geology*, 124(1~2): 67~81.
- Weiss Y, Griffin W L, Elhlou S, Navon O. 2008. Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds. *Chemical Geology*, 252(3~4): 158~168.



- Yang X M, Lentz D R, Sylvester P J. 2006. Gold contents of sulphide minerals in granitoids from southwestern New Brunswick, Canada. *Mineralium Deposita*, 41: 369~386.
- Zhou Taofa, Fan Yu, Yuan Feng, Zhang Lejun, Qian Bing, Ma Liang, Yang Xifei, David R C. 2011. Geochronology and significance of volcanic rocks in the Ning-Wu Basin of China. *Science China (Earth Science)*, 54(2): 185~196.
- Zhu Chen, Sverjensky D A. 1991. Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochim Cosmochim Acta*, 55(7): 1837~1858.

## A LA-ICP-MS Study of Apatite from the Taocun Magnetite-apatite Deposit, Ningwu Basin

ZHANG Lejun<sup>1, 2)</sup>, ZHOU Taofa<sup>1, 2)</sup>, FAN Yu<sup>1)</sup>, YUAN Feng<sup>1)</sup>, QIAN Bing<sup>1)</sup>, MA Liang<sup>1)</sup>

1) School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009;

2) Centre of Excellence in Ore Deposit (CODES), University of Tasmania, Private Bag 79, Hobart, Australia

### Abstract

Ningwu volcanic basin is one of the important deposit-intensive areas along the Middle-Lower Reaches of Yangtze River metallogenic belt. Apatite is one of the key diagnostic minerals for a variety of deposits in this area. Taking the Taocun iron deposit, one of representative porphyry iron deposits in Ningwu basin, as an example, this study examined trace elements and major elements compositions of the apatites (Ap-I, Ap-D, Ap-V) from pyroxene diorite porphyry, disseminated magnetite ores and using electron microprobe and LA-ICP-MS methods. The results show that the apatite (Ap-I) from pyroxene diorite porphyry and apatites (Ap-D and Ap-V) changes within a small range in compositions, suggesting they are fluorapatite with minor S and Cl. But the apatite (Ap-I) contains higher contents of Na, Mg, Si, V, Mn, Fe, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Ba, REE, Pb, Th, and U. Other than higher Na, Mg, Si, V, Mn, Fe, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Ba, REE, Pb, Th, and U, the apatite (Ap-D) also contains Al, Sc, Cr, Ni, and Cu. Only difference between Ap-V and Ap-D is that the apatite (Ap-D) contains lower Al, Sc, Cr, Ni, and Cu, with a few values higher than instrumental limit. The evolution relationships between Zr, Y, Lu, Yb, Mn, and  $\delta\text{Eu}$ , and the REE distribution pattern in the apatites (Ap-I, and Ap-D and Ap-V) from magmatic rocks and two kinds of ores indicate that the ore-forming fluids may derive from pyroxene diorite porphyry, and oxygen fugacity of the ore-forming fluids increased from disseminated mineralization to vein mineralization but contents of Y and REEs in the fluids decreased. The Taocun iron deposit is a magmatic hydrothermal deposit closely related to diorite porphyry. Compared with the Kiruna-type deposit and IOCG deposits, the Taocun iron deposit shows distinct differences in the geochemical compositions of the apatites, indicating that the Ningwu porphyry iron deposit, which is represented by the Taocun iron deposit, belongs neither to the Kiruna type deposits nor to the IOCG type deposit.

**Key words:** LA-ICP-MS; apatite; trace elements; Ningwu basin; Taocun magnetite-apatite deposit