

云南九顶山斑岩-矽卡岩型铜钼矿床成矿机制研究

范佳, 郭虎, 赖勇, 吕鑫

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 九顶山斑岩-矽卡岩型铜钼矿位于“三江”-特提斯成矿域, 与印度和欧亚板块晚碰撞环境下的金沙江-哀牢山左行走滑断层相关。矿区呈现岩体斑岩系统 Mo-Cu 矿化, 接触带矽卡岩系统 Cu-Mo 矿化及远端围岩弱 Pb-Zn 矿化的分带特征。含矿二长花岗斑岩和似斑状花岗岩锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 值分别为 218.0 和 218.6, 显示了高氧逸度的含矿岩浆条件。矽卡岩中石榴石为钙铁榴石-钙铝榴石系列, 核部贫 Al 富 Fe, 边部 Al 含量逐渐升高, 局部可见富 Fe 环带。石榴石核部富集 Mo、W、LREE, 边部贫 LREE, 富 Cu、Eu、U。矿石成矿元素分析表明 Cu-Ag-W 的富集范围高度一致, Mo 与 Cu 无显著相关性。高氧逸度条件有利于硫不饱和岩浆富集携带 Cu、Mo; 矽卡岩成矿系统早期继承了高温高氧逸度岩浆流体, 后期氧逸度降低, 经历了流体沸腾作用, Mo 溶解程度降低。上述演化过程导致九顶山斑岩系统富集 Mo、矽卡岩系统富集 Cu。

关键词: 斑岩-矽卡岩型铜钼矿; 氧逸度; 石榴石; 九顶山; 云南

中图分类号: P618.41; P618.65

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)06-1049-25

Study on the metallogenic mechanisms of Jiudingshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit

FAN Jia, GUO Hu, LAI Yong and LÜ Xin

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution (MOE), School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The Jiudingshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit, located in the Sanjiang-Tethys metallogenic domain, is related to the left trending strike-slip fault of Jinshajiang-Ailaoshan tectonic belt. Field observations have identified the metal zonation in Jiudingshan, including the Mo-Cu mineralization in the inner porphyry system, Cu-Mo mineralization in the skarn system from the intrusion-carbonate contact zone, and the weakly Pb-Zn mineralization in the distal wall rocks. Trace element analyses on zircons from ore-bearing monzogranitic porphyry and porphyritic-like granite have yielded an average Ce^{4+}/Ce^{3+} ratios of 218.0 and 218.6, respectively, which demonstrates an oxidative condition. Hydrothermal garnets from skarn system are well zoned and exhibit a large variation in Al and Fe contents. The dark cores of garnet are belong to andradite and enriched in LREEs, Mo and W, whereas the bright rims share an increase in Al and are enriched in Eu, U and Cu. Further Cu-Ag-Pb-Zn-Mo-W-Bi-Sn-As-Sb-Ti analyses on mineralized intrusions and orebodies have indicated a similar zonation observed in the field. The metals, like Cu, Ag and W, are commonly enriched in the same pattern while Mo shares no relationship with Cu. It can be concluded that an sulfur-unsaturated magma was more easily enriched and brought the Cu and Mo under high oxygen fugacity condition. The transition of Fe-rich to Al-enriched endmember in garnet from skarn system has suggested

收稿日期: 2021-03-23; 接受日期: 2021-09-08; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFC0601302)

作者简介: 范佳(1995-), 女, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: fanjia@pku.edu.cn; 通讯作者: 赖勇(1963-), 男, 博士, 教授, 从事矿床学、流体包裹体地球化学研究, E-mail: yonglai@pku.edu.cn.

a fluid boiling process under a less oxidative condition. This process would inhibit the transportation of Mo complexes into skarn system but has the negligible impact on the solution of Cu, which finally led to the high Mo/Cu orebodies in porphyry system and high Cu/Mo orebodies in skarn system.

Key words: porphyry-skarn Cu-Mo deposit; oxygen fugacity; garnet; Jiudingshan; Yunnan

Fund support: National Key Research and Development Program of China(2017YFC0601302)

斑岩型矿床体系是与具斑状结构的花岗质侵入体密切相关,自侵入体中心向外包括斑岩型矿床、矽卡岩型矿床的复合型矿床(Sillitoe, 2010)。据 Misra (2000)统计,世界上绝大多数产于碳酸盐地层中的斑岩矿床都伴生一定程度的矽卡岩成矿作用;二者具有时空及成因上的联系,共同组成斑岩成矿体系,并互为找矿标志(翟裕生, 1983; 肖波等, 2011)。国内外多位学者对此类复合型矿床的产出背景及矿化机理做了综述,认为矿床中岩株侵位较浅并受应力反复作用出现明显破碎,有利于热液渗流,围岩以碳酸盐岩为主,且与泥质岩层构成利于交代的封闭环境(Einaudi *et al.*, 1981; 翟裕生, 1983; Misra, 2000)。我国西藏冈底斯驱龙铜钼矿床及青海江里沟 Cu-W-Mo 矿床都属于典型的斑岩-矽卡岩复合型矿床(肖波等, 2011; 张涛等, 2015)。

“三江”-特提斯地区经历了古生代与中生代原、古、新特提斯洋俯冲和闭合相关的增生造山过程,新生代以来又叠加了印度-欧亚板块汇聚的碰撞造山作用(吴元保等, 2004; 张洪瑞等, 2010; 邓军等, 2011, 2020; 杜斌, 2020)。长期复杂的造山作用使得该地区壳幔结构复杂,深部的岩石圈地幔改造和浅部的变质变形相互促进,致使大量的成矿物质上涌,形成了诸如增生造山海底喷流型 Cu-Pb-Zn-Ag、增生-碰撞造山岩浆热液型 Cu-Mo-Sn-W、碰撞造山盆地卤水-岩浆热液型 Pb-Zn-Ag-Cu 和碰撞造山斑岩-矽卡岩型 Au-Cu-Mo 及造山型金矿等多个复合成矿系统(邓军等, 2020)。其中,“三江”-特提斯成矿带中段发育了多个新生代大型斑岩-矽卡岩型矿床,主要包括北衙 Au、九顶山(马场箐) Cu-Mo 和哈播 Cu-Mo 矿床,上述斑岩-矽卡岩矿床成矿时代集中在~35 Ma(李勇等, 2011; 郭晓东等, 2012; 孟中能等, 2019)。

九顶山斑岩-矽卡岩型铜钼矿床中,核部斑岩型主要为 Mo(Cu) 矿化,而接触带矽卡岩型为 Cu(Mo-Au) 矿化及外围 Pb-Zn 矿化(王冬冬, 2013; Guo *et al.*, 2020)。虽然学者提出不同岩浆热液系统具有不同的成矿元素分带(邓军等, 2016),同一

矿床内的成矿元素分带通常与流体连续沉淀有关,系统的流体包裹体及热液矿物研究可以构建矿床空间尺度的流体演化过程(Theodore *et al.*, 1986; Audetat *et al.*, 2000; Sharpe and Gemmell, 2000; 宋雨春, 2006; 王长明等, 2006; Clark and Gemmell, 2018)。对九顶山矿床而言,现有的研究还缺乏对铜、钼成矿作用差异的精细刻画和对比,没有厘清斑岩-矽卡岩成矿系统铜、钼成矿作用的解耦机理。作为斑岩-矽卡岩矿床中常见的副矿物,锆石和石榴石可以详细地记录岩浆和成矿流体的温度、氧逸度信息(辛洪波等, 2008; Trail *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2020),准确还原岩浆-热液系统的流体演化特征,约束不同成矿阶段的金属沉淀机制。本文在详细的野外观察基础上,对九顶山矿区成矿岩体中的锆石及矽卡岩中的热液石榴石进行了原位(主)微量元素分析,结合不同类型矿石的成矿元素特征,试图对岩浆热液系统及矽卡岩系统中的流体特征及成矿元素行为进行一定的限定,为区域内该类型矿床找矿提供理论依据。

1 区域地质背景

九顶山斑岩-矽卡岩型铜钼矿床位于“三江”-特提斯成矿域(藏东-滇西)内金沙江-哀牢山构造带中段(图 1a)。“三江”-特提斯成矿域在新生代的成矿作用主要与印度、欧亚板块的碰撞有关(Lin *et al.*, 2005),该碰撞可分为主碰撞(65~41 Ma, 侯增谦等, 2006c)、晚碰撞(40~26 Ma, 侯增谦等, 2006a)和后碰撞(25~0 Ma, 侯增谦等, 2006b)3个阶段,分别以汇聚挤压、走滑剪切和拉张伸展为特征(邓军等, 2011)。在晚碰撞至后碰撞阶段,“三江”地区发生了重要的构造转换,形成了大规模的走滑断裂,这对于金沙江-哀牢山构造带的成岩成矿起到了明显的控制作用(侯增谦等, 2006c)。金沙江-哀牢山构造带于~42 Ma 开始发生右旋走滑剪切(Hou, 2003), 35~26 Ma 又开始发生大规模的左旋走滑剪切,这一转变过程中诱发了地幔的部分熔融

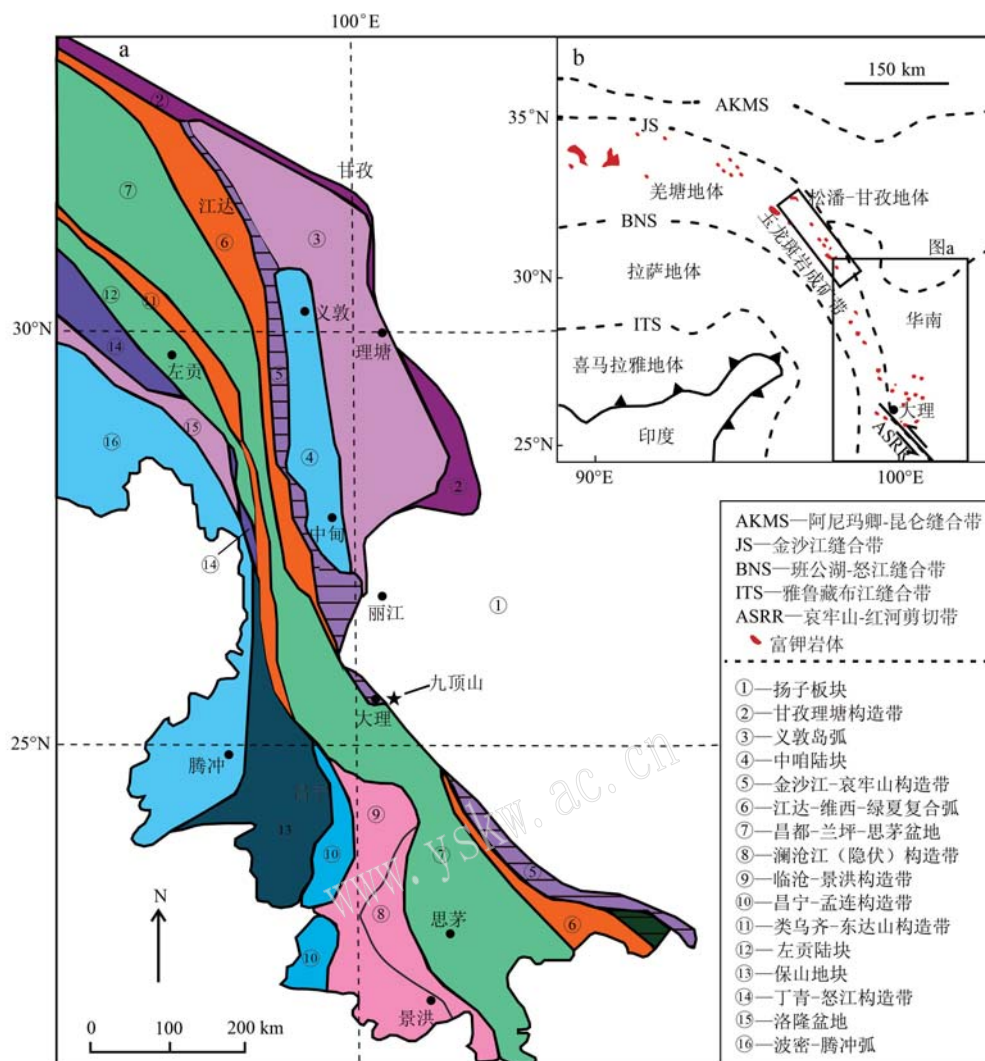


图1 “三江”-特提斯成矿域地质简图(据邓军等, 2010 修改)

Fig. 1 Simplified geologic map of the Sanjiang-Tethys metallogenic domain (modified after Deng Jun *et al.*, 2010)

(张连生等, 1996), 形成了大量的富碱含矿斑岩侵入体, 其中以藏东玉龙斑岩成矿带最具代表性, 滇西地区姚安、北衙及哈播等大型斑岩矿床的形成亦与其相关。玉龙斑岩成矿带(图 1b)长约 300 km, 由玉龙(超大型)、马拉松多(大型)、多霞松多(大型)等斑岩铜矿床及多个含矿斑岩体组成, 含矿岩体多为二长花岗斑岩和碱长花岗斑岩, 时代集中在 41~37 Ma 之间, 属于钾玄质岩石系列, 同时具有埃达克岩特征, 源区为富集岩石圈地幔的部分熔融(张玉泉等, 1998; Hou *et al.*, 2003; 姜耀辉等, 2006)。滇西地区发育姚安、北衙、马厂箐及哈播等多个与新生代富碱斑岩侵入体相关的大型斑岩矿床, 该地区富碱斑岩侵入体成岩年代与玉龙斑岩成矿带相近, 集中于 40~32 Ma 之间(李勇等, 2011),

地球化学分析显示这些侵入体具新元古代下地壳及 EM II 型地幔混合源区的特征(Lu *et al.*, 2013; 赵阳刚, 2016; 孟中能等, 2019; Guo *et al.*, 2020), 前人普遍认为, 印度板块与欧亚板块 65~41 Ma 间的碰撞过程使金沙江构造带附近的大陆岩石圈地幔(continental lithospheric mantle, CLM)加厚, 37~35 Ma 之间, 过厚的 CLM 发生拆沉, 导致软流圈上涌, 诱发残余岩石圈地幔熔融形成基性岩浆, 基性岩浆又使下地壳角闪岩部分熔融形成长英质岩浆并与其混合, 最终形成滇西地区壳幔混源的富碱斑岩侵入体(Turner *et al.*, 1996; Lu *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2020)。

区域内各个时代地层出露完整, 主要有奥陶系砂岩、泥盆系灰岩和白云岩、石炭系与三叠系灰岩、

侏罗系和白垩系泥岩及第四系沉积物等^①；由于经历了多期的构造活动，区内褶皱和断裂较为发育，整个研究区位于NE向展布的向阳复式背斜之中，并夹持于洱海-红河断裂(NW向)和程海-宾川断裂(NE向)之间(毕献武等, 1999)；从晚古生代至新生代，区内岩浆活动亦十分频繁，海西早期主要形成有巨厚的玄武岩，分布在向阳复背斜东侧；海西晚期以基性-超基性岩侵入为主，多为辉长/辉绿岩脉；而印支-燕山期岩浆活动较弱，仅有部分脉岩出

露；进入喜马拉雅期，岩浆活动强烈，岩石类型较多，但以碱性杂岩体为主，与成矿关系十分密切(王冬冬, 2013)。

2 矿床地质特征

九顶山矿床位于云南省弥渡县境内，赋存在马厂箐杂岩体之中。矿区内主要出露地层有下奥陶统向阳组(O_1x)和下泥盆统康郎组(D_1k)(图2a)。其

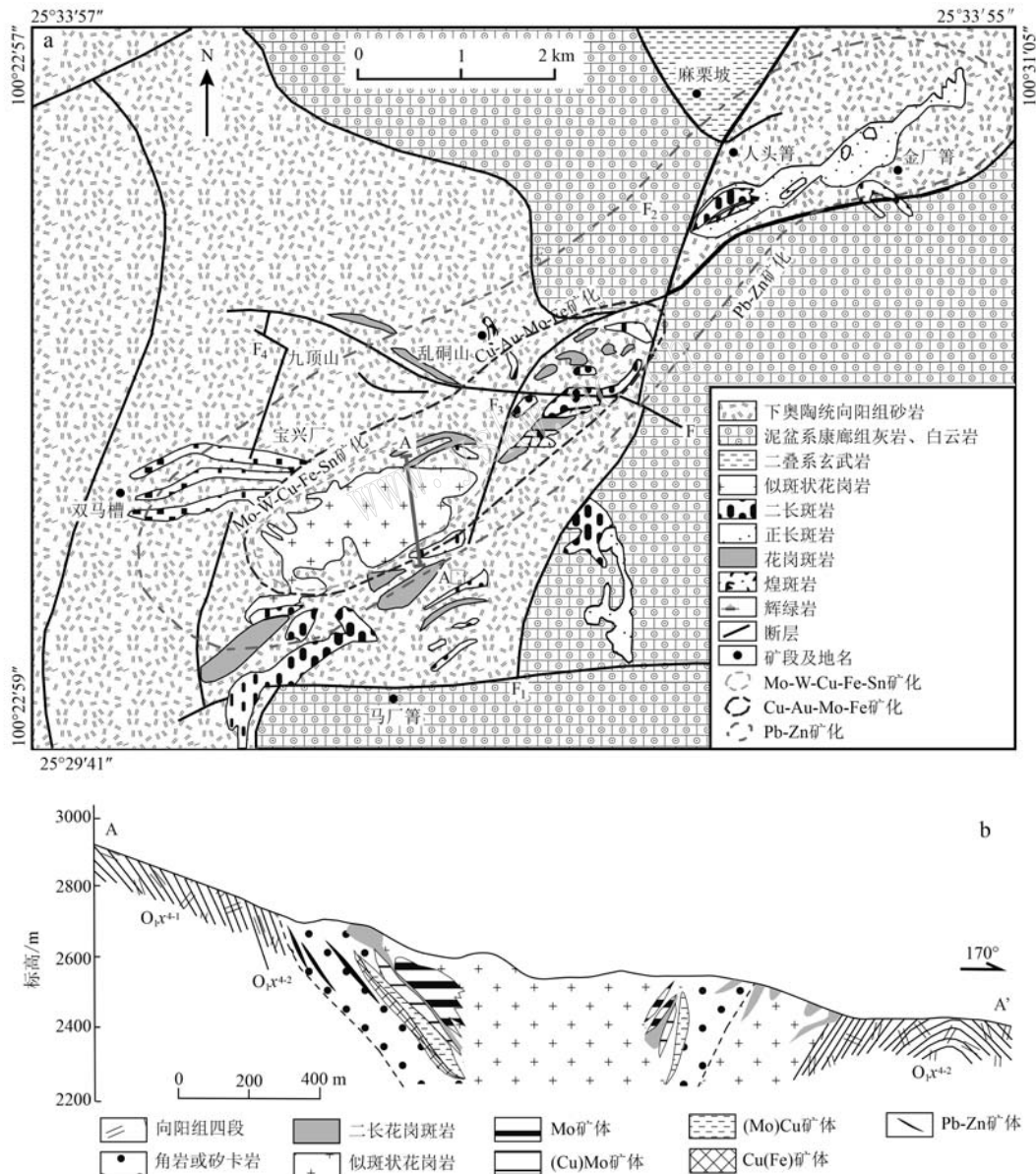


图2 九顶山铜钼矿床矿区地质图(据俞广钧, 1988; Lu *et al.*, 2013 修改)

Fig. 2 Simplified geological map of the Jiudingshan Cu-Mo deposit (modified after Yu, 1988; Lu *et al.*, 2013)

① 西南冶金地质勘探公司310地质队. 1981. 祥云马厂箐铜钼矿床成矿规律图1:5 000.

中,向阳组在本区出露的是第三段(O_1x^3)和第四段(O_1x^4)地层。第三段由石英砂岩组成,并夹杂有少量页岩,分布于矿区北部。第四段可分为2个亚段,上亚段(O_1x^{4+1})上部为细砂岩与灰岩互层,中下部为粉砂岩和泥质细砂岩,构成岩体的外接触带,为铜矿体的主要赋存部位;而下亚段(O_1x^{4+2})为粗粒或细粒互层状砂岩。康郎组主要由白云质灰岩或白云岩组成,分布范围较广。此外,在山顶与沟谷地区还分布有少量的第四系沉积物。除两大主要断裂(洱海-红河断裂、程海-宾川断裂)外,矿区中还发育有诸多的次级断裂,如近EW向基底断裂(F_1)、NE向响水断裂(F_2)、NEE向乱硐山断裂(F_3)和NE向九顶山-梯子水断裂(F_4)(图2a)等(姜华等, 2013),其中NE向断裂为矿区最重要的控岩和控矿构造。

马厂箐杂岩体以新生代花岗质侵入岩为主体,多呈岩株、岩脉或岩床产出,可被晚期的煌斑岩墙或辉绿岩脉所穿切(图2a)。自西向东依次分布有双马槽、宝兴厂、乱硐山、人头箐和金厂箐5个矿段,九顶山铜钼矿位于宝兴厂东北方向,与成矿有关的侵入岩为二长花岗斑岩和似斑状花岗岩。二长花岗斑岩具有典型的斑状结构,斑晶通常为斜长石、石英或黑云母,粒径介于0.5~3.0 mm之间(图3a, 3e);似斑状花岗岩主要矿物组成有钾长石(40%~45%)、斜长石(25%~30%)、石英(20%~25%)和黑云母(5%),副矿物有磷灰石、磁铁矿、锆石等,粒径大小不一,大小介于0.02~0.08 mm之间(图3b, 3d)。

野外地质调查发现,岩体与围岩均发生强烈热液蚀变,不同蚀变分带伴随不同类型矿化及金属矿物组合。其中酸性侵入岩普遍发育钾化、硅化及微弱绢云母化蚀变(图3i, 3j),典型热液矿物包括石英、钾长石及少量黑云母;岩体与碳酸盐围岩接触带矽卡岩化明显,发育透辉石、石榴石等矽卡岩矿物(图3f, 3g),被晚期硫化物脉体充填;远离岩体的二叠系向阳组砂泥岩局部强烈角岩化,发育绢云母蚀变(图3h)。矿区存在与岩体和蚀变相关的成矿元素分带,其中核部岩体钾化-硅化带主要以Mo-(Cu)矿化为主,钼矿体主要产于钾化带,呈网脉状、浸染状或条带状(图3c),受构造裂隙产状控制明显,辉钼矿多呈鳞片状集合体(图3k),粒径在1~10 mm不等。围岩与侵入体的接触带部位发育有矽卡岩化蚀变,大量石榴石与Cu-(Mo)矿化同时出

现,铜矿体多呈块状、网脉状或细脉浸染状产出,受接触带形状控制明显,黄铜矿多为半自形粒状(图3l),粒径大小为0.1~2 mm,鲜与辉钼矿伴生。角岩化围岩中可见零星黄铁矿,于构造破碎带状可见微弱铅锌矿化发育。总体而言,九顶山Cu-Mo矿床呈现出典型的内钼外铜特征,钼矿体主要见于含矿岩体,接触带强烈发育铜矿化,伴生微弱钼矿化,远端地层发育微弱Pb-Zn矿化(图2b),蚀变和矿化类型显示由高温向低温演化的趋势,与成矿流体在距离岩体越远的位置温度越低的特点相符(郭晓东等, 2009; 姜华等, 2013; Lu *et al.*, 2013)。

3 样品特征及测试方法

对采自九顶山矿床钻孔ZK1102的二长花岗斑岩(Z1102)及钻孔ZK1601的似斑状花岗岩(Z16)共2个样品进行全岩微量元素及锆石微量元素分析;对采自九顶山矿床矽卡岩化岩体(Z16-30)中的石榴石进行电子探针分析及微量元素分析;根据岩体与矿体间的穿插关系,采集九顶山矿床井下及露头的多期岩体和矿体共31个样品进行成矿元素分析。

全岩微量元素分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,采用Agilent 7700型等离子体质谱仪(ICP-MS)分析,测试精度高于5%。

二长花岗斑岩(Z1102)和似斑状花岗岩(Z16)样品经过碎样后使用磁法分选,于双目显微镜下挑选锆石并制作环氧树脂靶。元素分析前使用MIRA3型场发射扫描电镜对锆石进行CL成像分析以规避锆石内部包裹体及裂隙,扫描电压为7 kV,扫描时间2 min。选取典型矽卡岩阶段样品(Z16-30)薄片进行观察,筛选具有典型环带特征的石榴石薄片进行原位成分分析,点位与电子探针主量分析基本一致。微量元素分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成,分析仪器为Agilent 7500 CE/CS激光烧蚀等离子质谱仪(LA-ICP-MS),激光频率5 Hz,能量密度20 J/cm²,束斑32 μm。该仪器使用气体He作为载体,单次分析包括约20 s空白采样及40 s剥蚀采样时间,使用NIST610作为元素分析标样,NIST612及614作为监控标样,²⁹Si为锆石元素内标,电子探针Ca含量为石榴石元素内标。数据处理使用GLITTER 4.4软件(Griffin, 2008)。

石榴石主量元素电子探针分析在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成。仪器型号为

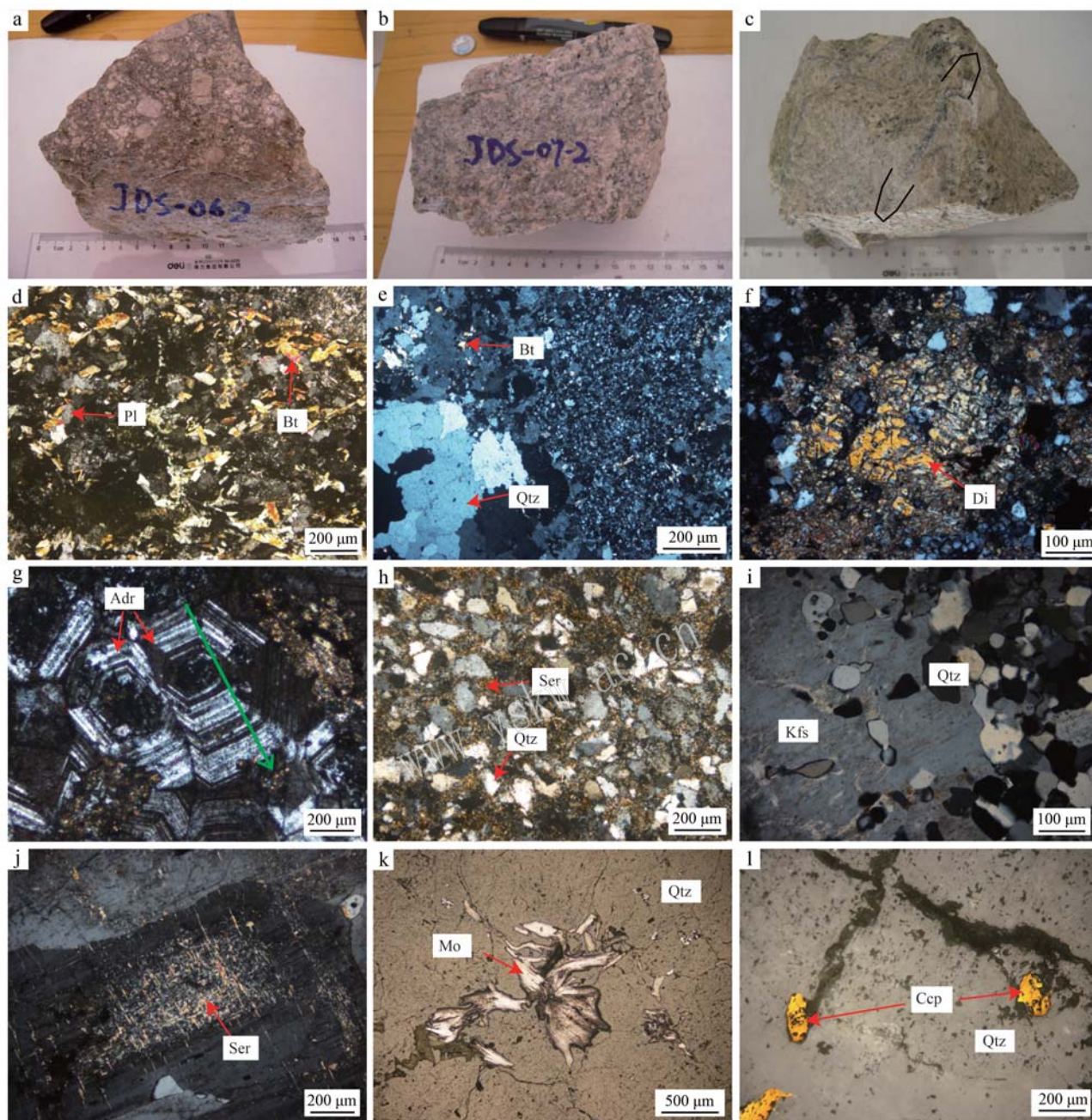


图3 九顶山铜钼矿床岩石手标本及显微照片

Fig. 3 Hand specimens and photomicrographs of the rocks in the Jiudingshan Cu-Mo deposit

a—二长花岗斑岩；b—似斑状花岗岩；c—矿石中细脉状钼矿化；d—似斑状花岗岩(+)；e—二长花岗斑岩(+)；f—矽卡岩中透辉石(+)；g—矽卡岩中石榴石双晶及环带(+) (绿色标记为石榴石电子探针分析点位)；h—砂岩角岩化蚀变(+)；i—二长花岗斑岩钾化、硅化蚀变(+)；j—似斑状花岗岩中绢云母化蚀变(+)；k—石英脉中鳞片状辉钼矿(反射光)；l—石英脉中黄铜矿(反射光)；Pl—斜长石；Bt—黑云母；Qtz—石英；Di—透辉石；Adr—钙铁榴石；Ser—绢云母；Kfs—钾长石；Mo—辉钼矿；Ccp—黄铜矿(据沈其韩, 2009)

a—monzogranitic porphyry；b—ophyritic-like granite；c—veined molybdenite in mineralized rocks；d—ophyritic-like granite；e—monzogranitic porphyry (+)；f—diopside in skarn stage (+)；g—twinning garnet with oscillatory zoning in skarn stage (+) (green dots represent garnet electron probe experiment points)；h—wall rock altered to hornfels (+)；i—potassic and silicic alterations in monzogranitic porphyry (+)；j—sericite alterations in ophyritic-like granite (+)；k—scaly molybdenite particles in quartz vein (reflected light)；l—chalcocopyrite in quartz vein (reflected light)；Pl—plagioclase；Bt—biotite；Qtz—quartz；Di—diopside；Adr—andradite；Ser—sericite；Kfs—potassium feldspar；Mo—molybdenite；Ccp—chalcocopyrite

(after Shen Qihan, 2009)

JEOL JXA-8100, 加速电压 15 kV, 电流 10 nA, 束斑 2 μm , 标样为美国 SPI 公司的 53 种矿物, 使用 PRZ 方法进行修正, 详细分析方法及检测限参考 (Shu *et al.*, 2013)。

对采自矿区井下和露头的 31 个含矿样品及岩体进行成矿元素分析, 实验在河北省区域地质矿产调查研究所完成。其中 Ag 采用光谱半定量法检测; Cu、Pb、Zn、Mo、W、Ti、Sn 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法检测; As、Sb、Bi 采用原子荧光法检测。

4 测试结果

4.1 锆石微量元素特征

九顶山铜铅矿床二长花岗斑岩 (Z1102) 及似斑状花岗岩 (Z16) 微量元素及锆石微量元素测试结果见表 1。二长花岗斑岩和似斑状花岗岩的锆石晶型完好, 多为自形, 发育典型的岩浆锆石震荡环带。二长花岗斑岩中锆石的 ΣREE 值范围为 $330 \times 10^{-6} \sim 999 \times 10^{-6}$, 平均 628×10^{-6} , 似斑状花岗岩中锆石的 ΣREE 值范围为 $523 \times 10^{-6} \sim 921 \times 10^{-6}$, 平均 693×10^{-6} , 稀土球粒陨石标准化图解中两者均呈现轻稀土元素亏损、重稀土元素富集的左倾形态, 具明显 Ce 正异常及轻微 Eu 负异常 (图 4)。二长花岗斑岩中锆石 δEu 值为 0.63~0.75, 平均值为 0.69, 似斑状花

岗岩中锆石 δEu 值为 0.66~0.82, 平均值为 0.73。二长花岗斑岩和似斑状花岗岩锆石均显示较高的 Th/U 值 (0.39~1.46), 结合其震荡环带特征, 可以确定两者均为岩浆锆石 (Rubatto and Gebauer, 2000; 吴元保等, 2004)。

4.2 石榴石主量、微量元素特征

石榴石化学通式为 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$, 其中 A 位置主要为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 等二价阳离子, B 位置则是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等三价阳离子。由于 B 位置三价阳离子可以彼此发生类质同像替代, 但 A 位置 Ca^{2+} 相较于 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子具有更大的离子半径, 很难与这些离子形成类质同像, 所以依照 A 位置离子成分将石榴石族矿物划分为 2 个系列 (常丽华等, 2006; 王徽枢, 2015): ① 铝质石榴石系列, 包括镁铝榴石 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)、铁铝榴石 ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) 及锰铝榴石 ($\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$), 其 A 位置为 Mg-Fe-Mn 类质同像替代, B 位置为 Al^{3+} ; ② 钙质石榴石系列, 包括钙铝榴石 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$)、钙铁榴石 ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$) 及钙铬榴石 ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$), 其 A 位置为 Ca^{2+} , B 位置存在 Al-Fe-Cr 类质同像替代。只含单一组分的石榴石很少见 (姚远等, 2013), 大多发育成分环带。

镜下可见九顶山矿区矽卡岩中的石榴石环带结构发育, 局部可见石榴石双晶 (图 3g), 正交偏光下异常消光现象显著, 暗部为富 Fe 端员, 亮部为富 Al 端员, 通常石榴石核部较暗, 边部较亮, 也可见部分暗色生长边, 表明其生长过程中存在物理化学条件波动或周期性的物质供给。选取典型石榴石进行电子探针分析, 其点位分布如图 3g, 分析时避开矿物包体及裂隙, 尽量等间距 (约 25 μm) 分析。以 8 个阳离子总数对石榴石探针分析结果进行标准矿物计算, 其结果见表 2 (36 点)。除暗色边外, 石榴石核部至边部 SiO_2 (35.23%~37.70%)、 CaO (34.80%~36.20%) 及 MnO (0.30%~0.78%) 含量无明显变化 (图 5), Al_2O_3 含量明显增加 (核部 0.35%, 边部 8.58%), FeO^* 含量显著降低 (核部 28.61%, 边部 18.18%), TiO_2 降低 (核部 0.92%, 边部 0.01%)。暗色边具有类似核部的元素组成 (图 5b)。根据标准矿物分子式电荷平衡计算所得石榴石中的铁均为三价铁。石榴石由核至边逐渐过渡为高 Al 低 Fe 特征, FeO^* 与 Al_2O_3 含量成线性负相关关系, 表明控制九顶山矽卡岩阶段石榴石类质同像替换的主要方式为 $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ 。依据的石榴石分类标

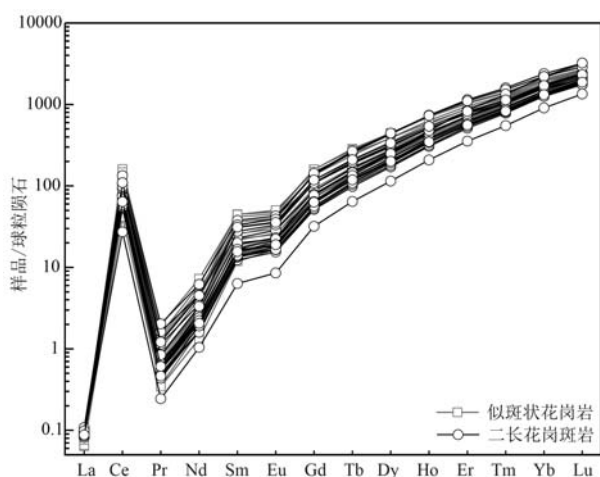


图 4 九顶山铜铅矿床岩体锆石稀土元素配分图 (球粒陨石标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of zircons from the Jiudingshan intrusions (normalized data cited from Sun and McDonough, 1989)

表 1 九顶山铜钼矿床二长花岗斑岩及似斑状花岗岩微量元素及锆石微量元素组成
Table 1 Trace elements of zircons, monzogranitic porphyry and porphyritic-like granite from Jiudingshan Cu-Mo deposit

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Ti	Hf	Th	U	δEu	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}[1]}$	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}[2]}$	Ui	t/°C	lgf _{O₂}	ΔFMQ	
二长花岗斑岩(Z1102)																											
Z1102-01	0.021	39.0	0.05	1.05	2.47	1.06	12.6	4.46	52.0	20.7	99.9	23.3	248	53.0	558	3.1	9 314	499	928	0.67	203.5	228.0	940	686	-15.9	1.4	
Z1102-02	0.022	43.1	0.06	1.07	2.56	1.26	13.5	4.79	56.1	21.8	103.8	23.8	251	53.2	576	2.5	7 521	694	1 139	0.75	224.5	238.5	1 154	671	-16.1	1.6	
Z1102-03	0.022	65.9	0.15	2.13	4.74	2.05	22.2	7.04	78.3	28.6	130.7	28.7	295	61.3	727	4.4	10 564	845	1 052	0.70	160.4	144.1	1 066	716	-14.6	1.9	
Z1102-04	0.021	32.6	0.05	0.77	1.89	0.90	10.6	3.67	43.4	17.3	84.5	20.0	215	46.2	477	2.0	7 521	519	971	0.70	242.0	271.0	983	652	-16.8	1.5	
Z1102-05	0.023	47.6	0.06	1.33	3.51	1.66	17.8	6.17	69.0	25.6	117.4	26.3	270	56.1	643	2.8	8 761	803	1 256	0.73	220.0	176.8	1 272	680	-15.9	1.6	
Z1102-06	0.022	81.8	0.19	2.89	5.79	2.48	28.3	9.59	109.6	41.7	189.1	40.7	405	81.4	999	5.3	9 045	439	692	0.68	132.1	142.5	701	734	-13.6	2.5	
Z1102-07	0.020	39.4	0.05	1.00	2.42	1.16	12.9	4.39	50.4	19.7	94.6	21.7	232	49.4	529	2.4	13 497	650	1 069	0.73	222.1	229.6	1 083	666	-16.3	1.6	
Z1102-08	0.021	44.1	0.06	1.22	2.89	1.34	16.3	5.61	66.0	25.2	118.4	26.8	281	59.1	648	3.1	14 687	631	1 050	0.69	199.4	207.9	1 063	686	-15.8	1.5	
Z1102-09	0.022	46.0	0.06	1.13	3.05	1.29	15.8	5.43	63.1	24.8	119.3	27.4	287	61.3	656	2.9	7 538	648	1 079	0.65	255.9	232.3	1 093	681	-15.8	1.6	
Z1102-10	0.022	38.9	0.06	1.04	2.55	1.04	13.0	4.51	52.2	19.7	91.8	20.6	213	44.5	503	2.1	8 460	478	808	0.63	213.6	199.9	818	654	-16.3	1.9	
Z1102-11	0.024	56.5	0.11	1.65	4.24	1.93	22.3	7.35	80.6	29.1	127.4	27.0	265	52.6	676	2.5	9 640	715	1 034	0.70	204.9	145.4	1 047	668	-15.6	2.2	
Z1102-12	0.026	60.1	0.08	1.55	5.09	2.27	29.4	9.97	112.8	41.3	182.4	38.8	376	73.4	933	2.7	9 183	1 069	1 551	0.65	296.6	167.2	1 571	675	-15.8	1.9	
Z1102-13	0.021	34.5	0.04	0.79	2.04	0.95	11.0	3.87	45.4	17.9	88.9	20.7	226	49.1	501	2.3	10 640	501	938	0.71	262.7	275.0	950	664	-16.5	1.5	
Z1102-14	0.019	33.7	0.05	0.74	2.09	1.04	13.1	5.03	63.3	27.0	139.5	34.2	374	81.9	776	2.5	14 687	438	1 042	0.69	299.6	364.9	1 055	669	-16.5	1.3	
Z1102-15	0.022	35.6	0.04	0.89	2.15	0.96	11.6	4.07	48.4	19.2	93.6	22.1	235	50.8	524	2.2	9 734	461	881	0.67	225.1	253.6	892	660	-16.4	1.6	
Z1102-16	0.023	67.1	0.12	2.11	4.77	2.07	24.3	7.84	85.1	30.5	136.1	29.0	290	58.6	738	2.7	8 376	700	1 023	0.67	167.4	139.0	1 036	675	-15.2	2.4	
Z1102-17	0.020	39.2	0.06	0.96	2.39	1.10	13.0	4.43	50.9	19.7	92.4	21.1	224	47.6	517	2.2	9 610	594	1 017	0.69	236.8	230.2	1 030	661	-16.4	1.7	
Z1102-18	0.021	16.7	0.02	0.49	0.97	0.49	6.6	2.41	29.1	11.8	58.7	14.0	154	34.2	330	1.5	12 059	218	473	0.69	157.1	267.0	479	629	-17.8	1.2	
平均值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	628	-	-	-	-	0.69	218.0	217.4	1 013	674	-16.0	1.7	
全岩	72.3	127.0	13.65	44.8	7.16	1.49	3.81	0.51	2.57	0.48	1.24	0.17	1.11	0.16	276	-	5.2	30.2	8.21	-	-	-	-	-	-	-	

续表 1
Continued Table 1

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Ti	Hf	Th	U	δEu	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}[1]}$	$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}[2]}$	Ui	t/°C	lgf _{O₂}	ΔFMQ
似斑状花岗岩(Z16)																										
Z16-01	0.020	33.6	0.03	0.78	2.18	1.03	12.8	4.63	56.7	23.2	117.9	28.0	304	66.6	651	2.7	9 237	372	867	0.71	280.4	267.0	878	675	-16.3	1.4
Z16-02	0.015	25.4	0.03	0.62	1.81	0.97	11.2	4.06	51.7	21.1	106.0	25.0	269	58.1	575	1.9	10 211	338	885	0.78	278.6	255.9	896	646	-17.3	1.2
Z16-03	0.021	73.2	0.09	1.94	4.76	2.11	24.3	7.89	88.6	32.5	148.6	32.2	327	67.0	810	3.3	7 580	1 163	1 411	0.71	215.6	156.2	1 429	692	-15.0	2.1
Z16-04	0.019	81.6	0.12	2.26	6.36	2.63	32.7	10.69	113.2	40.4	174.5	36.1	352	68.5	921	3.8	8 310	1 536	1 718	0.66	236.7	122.6	1 740	704	-14.8	2.0
Z16-05	0.018	39.4	0.05	0.89	2.66	1.32	15.0	5.16	59.3	23.7	114.7	26.5	283	60.8	632	1.0	7 392	614	1 191	0.76	308.2	229.2	1 206	600	-17.7	2.2
Z16-06	0.020	77.2	0.12	2.10	5.51	2.34	28.0	8.88	99.0	35.9	158.3	33.1	326	64.2	841	4.4	8 562	1 109	1 257	0.69	224.7	134.9	1 273	718	-14.4	2.1
Z16-07	0.019	34.0	0.04	0.77	2.22	1.26	14.7	5.21	61.8	24.4	117.9	26.8	281	59.2	629	2.2	11 549	496	1 118	0.80	296.5	241.3	1 132	658	-16.8	1.3
Z16-08	0.016	44.3	0.05	1.01	2.61	1.26	14.5	5.32	65.3	27.4	140.4	33.4	362	78.9	776	3.1	10 864	403	906	0.74	264.0	282.8	918	687	-15.6	1.7
Z16-09	0.022	45.3	0.08	1.44	3.31	1.53	14.8	4.87	53.2	19.7	91.6	20.6	220	46.7	523	3.8	7 251	640	1 104	0.79	168.4	136.1	1 118	704	-15.5	1.4
Z16-10	0.022	51.0	0.12	2.06	3.98	1.71	19.0	6.38	71.3	26.1	115.5	24.2	234	46.2	602	4.5	9 604	414	464	0.72	111.4	98.8	470	719	-14.3	2.2
Z16-11	0.018	51.7	0.07	1.42	3.45	1.47	17.8	6.00	68.3	26.1	119.9	26.6	271	56.1	650	2.3	9 837	596	967	0.68	206.0	165.1	979	664	-15.8	2.1
Z16-12	0.018	37.4	0.06	0.85	2.34	1.01	12.9	4.65	55.7	22.0	110.9	25.9	282	61.1	617	2.1	10 041	586	1 113	0.67	282.1	252.8	1 127	657	-16.6	1.5
Z16-13	0.021	60.1	0.13	2.46	4.95	2.39	22.6	6.98	75.6	26.5	115.7	23.9	231	45.8	618	5.3	13 049	492	646	0.82	114.5	84.7	654	735	-14.0	2.0
Z16-14	0.020	34.8	0.06	0.94	2.18	0.97	11.5	4.18	49.2	19.7	97.8	22.8	250	54.4	549	2.2	15 243	506	978	0.71	200.0	218.0	991	661	-16.5	1.5
Z16-15	0.021	98.8	0.19	3.39	6.84	2.77	32.9	10.33	111.7	39.8	170.1	35.1	338	65.6	916	6.4	13 205	798	914	0.67	137.0	102.2	926	751	-13.2	2.4
Z16-16	0.020	35.0	0.04	0.91	2.22	1.12	12.9	4.64	55.6	22.3	110.6	25.6	275	58.7	605	2.3	9 608	714	1 315	0.76	218.5	226.6	1 332	662	-16.8	1.2
Z16-17	0.020	54.4	0.08	1.52	3.88	1.86	22.5	7.71	87.0	32.6	147.0	31.3	308	62.3	760	3.0	9 229	706	1 147	0.72	212.8	152.9	1 162	685	-15.5	1.9
Z16-18	0.022	90.2	0.14	2.83	6.81	2.92	30.7	9.40	98.6	33.9	146.0	30.4	295	58.2	805	2.9	8 763	1 127	1 133	0.74	178.6	101.3	1 148	681	-14.7	2.8
平均值	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	693	-	-	-	-	0.73	218.6	179.4	1 077	683	-15.6	1.8
全岩	62.9	115.5	12.15	41.5	6.71	1.37	3.71	0.53	2.72	0.51	1.33	0.19	1.34	0.20	251	-	5.5	35.1	11.40	-	-	-	-	-	-	-

注: $Ce^{4+}/Ce^{3+}[1]$ 采用 Loader 等 (2017) 提出的经验公式计算; $Ce^{4+}/Ce^{3+}[2]$ 采用 Loucks 等 (2020) 提出的经验公式计算; Ui 为利用锆石 U-Pb 年龄校正后的初始 U 含量; 与氧逸度计算无关的其他全岩微量元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$): $Rb_{Z1102} = 158.5$, $Ba_{Z1102} = 1 290$, $Ta_{Z1102} = 0.9$, $Nb_{Z1102} = 12.4$, $Sr_{Z1102} = 908$, $Ca_{Z1102} = 19.9$, $Zr_{Z1102} = 197$, $Y_{Z1102} = 14.3$, $Rb_{Z116} = 232$, $Ba_{Z116} = 1 095$, $Ta_{Z116} = 1.1$, $Nb_{Z116} = 15.2$, $Sr_{Z116} = 765$, $Ca_{Z116} = 20.2$, $Zr_{Z116} = 205$, $Y_{Z116} = 14.9$ 。

表 2 九顶山铜钼矿床石榴石电子探针分析结果
Table 2 EMPA data of garnets from Jiudingshan Cu-Mo deposit

$w_B/\%$

样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	36.79	37.63	37.19	36.83	37.29	36.54	35.54	35.67	35.23	36.67	35.86	35.85	36.21	36.63	35.48	36.08	36.72	35.75
TiO ₂	0.03	0.42	0.10	0.08	0.11	0.33	—	0.11	0.06	0.78	0.30	0.92	0.76	0.71	0.31	0.08	0.29	0.19
Al ₂ O ₃	6.05	8.58	5.95	7.29	8.38	8.31	1.52	1.09	0.35	4.89	1.26	2.88	4.29	5.09	1.41	1.32	7.22	6.35
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0.01	0.05	0.05	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
FeO *	21.63	18.18	21.81	20.23	18.67	18.80	27.26	26.75	28.61	22.68	26.84	24.38	23.28	21.90	26.73	27.04	18.63	21.10
MnO	0.46	0.78	0.45	0.70	0.71	0.77	0.45	0.41	0.31	0.39	0.32	0.35	0.37	0.42	0.45	0.50	0.60	0.62
NiO	0.05	0.04	—	—	0.08	—	—	0.01	—	—	0.02	—	0.05	0.09	—	0.02	0.02	0.01
MgO	0.01	0.02	—	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.04	0.06	0.06	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.01	—
CaO	35.87	35.73	36.08	35.72	36.20	35.57	35.28	35.70	35.19	35.99	35.36	35.54	35.97	35.93	35.38	35.37	35.58	35.56
Na ₂ O	—	—	—	0.01	0.01	0.03	0.03	—	—	0.02	0.04	0.03	0.03	0.01	—	0.01	—	0.01
K ₂ O	0.02	0.03	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—	0.02	—	—	—	—	—	—	0.02
Total	100.91	101.41	101.58	100.89	101.53	100.43	100.11	99.76	99.85	101.48	100.08	99.98	100.98	100.81	99.80	100.49	99.07	99.61
Si	2.916	2.943	2.930	2.908	2.913	2.889	2.889	2.911	2.885	2.905	2.916	2.903	2.889	2.917	2.894	2.923	2.947	2.869
Al ^(IV)	0.084	0.057	0.070	0.092	0.087	0.111	0.111	0.089	0.034	0.095	0.084	0.097	0.111	0.083	0.106	0.077	0.053	0.131
Al ^(VI)	0.481	0.734	0.482	0.587	0.684	0.663	0.035	0.016	—	0.361	0.037	0.178	0.292	0.395	0.030	0.049	0.630	0.469
Ti	0.002	0.025	0.006	0.005	0.006	0.020	—	0.007	0.004	0.046	0.018	0.056	0.046	0.043	0.019	0.005	0.018	0.011
Cr	—	—	—	0.001	0.003	0.003	—	—	0.003	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—
Fe ^(III)	1.434	1.189	1.437	1.336	1.220	1.243	1.853	1.825	1.959	1.502	1.825	1.651	1.553	1.458	1.823	1.832	1.250	1.416
Mn	0.031	0.052	0.030	0.047	0.047	0.052	0.031	0.028	0.022	0.026	0.022	0.024	0.025	0.028	0.031	0.034	0.041	0.042
Mg	0.001	0.002	—	0.002	0.003	0.002	0.004	0.001	0.005	0.007	0.007	0.004	0.002	0.004	0.005	0.006	0.001	—
Ni	0.003	0.003	—	—	0.005	—	—	0.001	—	—	0.001	—	0.003	0.006	—	0.001	0.001	0.001
Ca	3.046	2.993	3.045	3.022	3.030	3.012	3.073	3.121	3.087	3.054	3.081	3.083	3.074	3.065	3.092	3.070	3.059	3.057
Na	—	—	—	0.002	0.002	0.005	0.005	—	—	0.003	0.006	0.005	0.005	0.002	—	0.002	—	0.002
K	0.002	0.003	—	—	—	0.001	—	0.001	0.001	—	0.002	—	—	—	—	—	—	0.002
Adr	69.86	58.52	70.08	65.25	59.39	60.79	89.45	86.90	94.38	72.98	88.03	79.60	75.10	70.63	87.44	88.34	60.47	68.52
Grs	29.09	39.71	28.94	33.15	38.97	37.45	9.43	12.16	4.77	25.94	11.03	19.51	24.01	28.34	11.41	10.36	38.17	30.12
Prp	0.04	0.08	0.00	0.08	0.11	0.08	0.12	0.04	0.16	0.23	0.23	0.12	0.08	0.11	0.16	0.19	0.04	0.00
Sps	1.00	1.70	0.98	1.52	1.53	1.68	1.00	0.90	0.69	0.85	0.71	0.77	0.81	0.91	0.99	1.10	1.32	1.36

续表 2
Continued Table 2

样号	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO ₂	37.54	37.23	37.10	37.32	37.05	37.70	35.34	36.00	36.32	36.88	35.32	36.80	37.20	37.47	37.27	36.61	37.32	37.06
TiO ₂	0.26	0.39	0.32	0.11	0.16	0.15	-	-	0.02	0.13	0.04	0.26	0.01	0.06	-	0.02	-	0.04
Al ₂ O ₃	7.76	6.55	4.30	6.23	6.82	7.22	1.19	2.34	2.77	5.93	0.25	3.95	5.77	8.05	6.06	5.82	6.81	7.25
Cr ₂ O ₃																		
FeO *	18.93	20.12	23.33	21.36	21.21	20.22	27.51	26.28	25.24	22.30	28.74	23.94	21.88	19.05	21.84	21.73	20.38	20.10
MnO	0.56	0.66	0.56	0.41	0.67	0.76	0.31	0.30	0.33	0.62	0.50	0.71	0.48	0.46	0.51	0.44	0.41	0.63
NiO																		
MgO	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.04	-	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	0.03	0.03	0.04
CaO	35.88	35.52	34.99	35.73	35.46	35.32	34.95	35.11	35.36	35.30	34.56	34.94	36.02	35.55	35.34	35.88	35.67	34.80
Na ₂ O	0.01	-	0.05	-	-	-	-	0.04	-	-	-	0.02	0.02	-	-	0.02	-	-
K ₂ O	0.02	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.01	-	0.02	0.01	-	-	-
Total	100.97	100.52	100.70	101.21	101.40	101.38	99.34	100.13	100.05	101.18	99.42	100.67	101.39	100.71	101.11	100.60	100.67	99.92
Si	2.953	2.957	2.967	2.948	2.919	2.965	2.900	2.916	2.939	2.922	2.909	2.950	2.936	2.954	2.951	2.912	2.955	2.955
Al ^(IV)	0.047	0.043	0.033	0.052	0.081	0.035	0.100	0.084	0.061	0.078	0.024	0.050	0.064	0.046	0.049	0.088	0.045	0.045
Al ^(VI)	0.673	0.570	0.372	0.528	0.552	0.634	0.015	0.140	0.203	0.475	-	0.323	0.473	0.702	0.516	0.457	0.591	0.637
Ti	0.015	0.023	0.019	0.007	0.009	0.009	-	-	0.001	0.008	0.002	0.016	0.001	0.004	-	0.001	-	0.002
Cr	-	0.001	0.001	0.002	-	-	0.001	-	0.001	-	-	-	-	-	0.001	0.001	-	-
Fe ^(III)	1.245	1.336	1.560	1.411	1.397	1.330	1.887	1.780	1.708	1.477	1.979	1.605	1.444	1.256	1.446	1.445	1.349	1.340
Mn	0.037	0.044	0.038	0.027	0.045	0.051	0.022	0.021	0.023	0.042	0.035	0.048	0.032	0.031	0.034	0.030	0.027	0.043
Mg	0.001	0.004	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.005	-	0.002	0.001	0.001	0.001	-	-	0.004	0.004	0.005
Ni	-	-	0.001	-	0.001	-	-	0.001	-	-	-	0.002	-	0.003	0.004	0.003	0.003	-
Ca	3.024	3.022	2.998	3.024	2.993	2.976	3.072	3.047	3.065	2.996	3.049	3.001	3.046	3.003	2.998	3.057	3.026	2.973
Na	0.002	-	0.008	-	-	-	-	0.006	-	-	-	0.003	0.003	-	-	0.003	-	-
K	0.002	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	-	0.001	-	0.002	0.001	-	-	-
Adr	60.99	65.28	77.00	69.33	68.94	65.88	91.44	86.91	82.96	72.89	96.22	78.92	70.35	62.10	71.54	70.14	66.21	66.56
Grs	37.75	33.16	21.64	29.73	29.51	32.41	7.78	12.26	16.31	25.66	2.61	19.46	28.57	36.89	27.33	28.78	32.77	31.87
Ptp	0.04	0.12	0.12	0.04	0.08	0.04	0.08	0.16	0.00	0.08	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00	0.12	0.12	0.16
Sps	1.22	1.45	1.25	0.90	1.47	1.67	0.70	0.67	0.73	1.37	1.13	1.58	1.04	1.01	1.13	0.96	0.90	1.41

注: * 全铁以 FeO 给出; 离子数为基于 8 个阳离子计算; Adr—钙铁榴石; Grs—钙铝榴石; Ptp—镁铝榴石; Sps—锰铝榴石 (据沈其韩, 2009)。

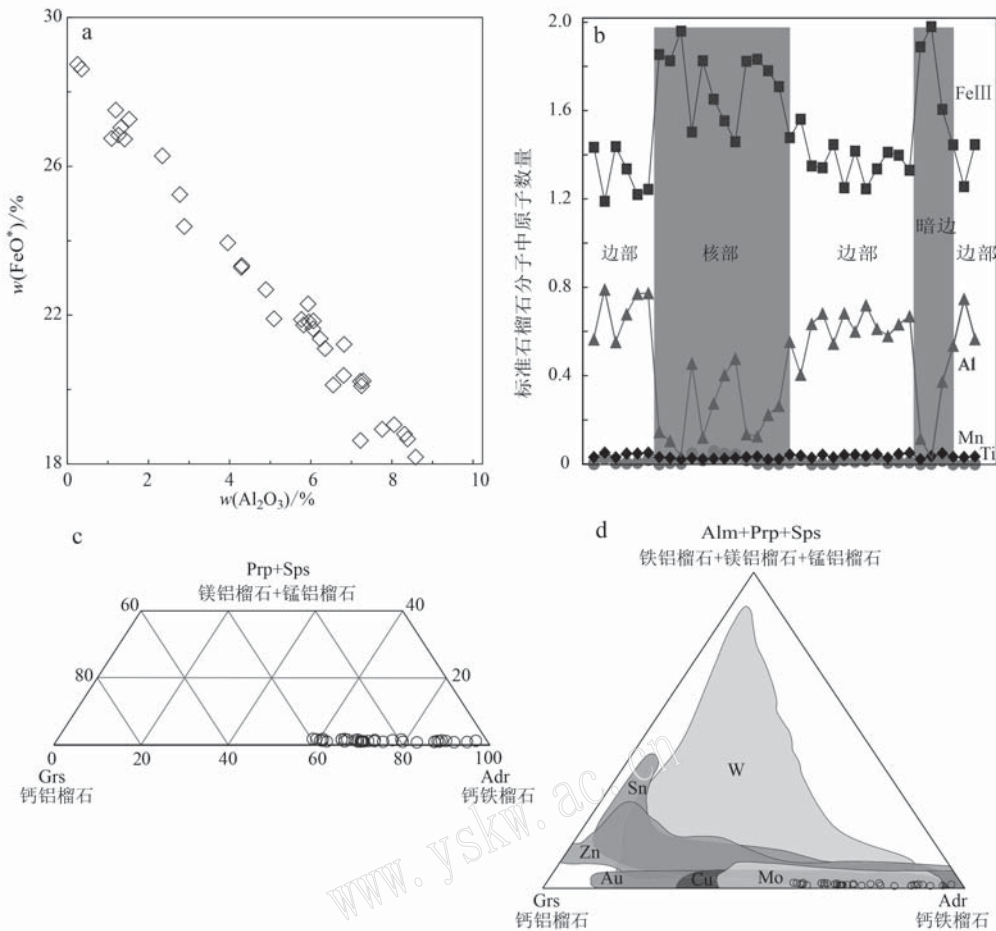


图5 九顶山铜钼矿床矽卡岩石榴石成分图解(a~c)及不同矽卡岩矿床石榴石成分特征(d, 据 Meinert *et al.*, 2005 修改)

Fig. 5 The composition variation diagrams of garnet from skarn stage in the Jiudingshan Cu-Mo deposit (a~c) and other skarn deposits (d, after Meinert *et al.*, 2005)

a— $\text{FeO}^* - \text{Al}_2\text{O}_3$ 成分图解; b—石榴石 Al-Fe-Mn-Ti 含量变化示意图; c—石榴石端员组分三角图解; d—不同矽卡岩矿床石榴石成分特征; 以上数据基于电子探针分析

a— $\text{FeO}^* - \text{Al}_2\text{O}_3$ diagram; b—Al-Fe-Mn-Ti variation diagram of garnet; c—the end member component diagram of garnet; d—composition characteristics of garnets in different skarn deposits

准计算得出不同成分比例。石榴石核部主要为钙铁榴石, 由核至边, 钙铁榴石的比例降低, 钙铝榴石的含量增加; 尽管石榴石边部相对核部有微弱的 MnO 含量升高, 锰铝榴石并不占据石榴石主要成分(图 5c)。

石榴石微量元素分析结果见表 3, 石榴石边部相对核部亏损轻稀土元素, 核部轻稀土元素含量可达 95.48×10^{-6} , 边部最低约 31.86×10^{-6} , 石榴石重稀土元素分布均匀, 平均为 17.89×10^{-6} (图 6)。相对核部, 不同石榴石颗粒边部普遍富集 Eu, 石榴石 δEu 由核部最低 0.27 提高至边部最高 3.29。石榴石边部相对核部还富集变价元素 Th、U 及成矿元素

Cu, 相对亏损 Mo、W、Bi, Pb、Zn 含量变化不明显。

4.3 成矿元素特征

选取矿区早于侵入体侵位的二长斑岩, 正长斑岩以及与成矿同期的(二长)花岗斑岩、似斑状花岗岩、矿化脉体、矽卡岩及穿切花岗岩的煌斑岩样品进行了成矿元素 Ag-Sn-Cu-Pb-Zn-Mo-W-Ti-As-Sb 的元素分析, 详细结果见表 4。不同成矿元素的富集趋势呈现显著差异。Cu、Ag 主要富集于矽卡岩及黑云母煌斑岩中($\text{Cu}: 730 \times 10^{-6} \sim 13\,700 \times 10^{-6}$ 、平均 $4\,127 \times 10^{-6}$; $\text{Ag}: 0.44 \times 10^{-6} \sim 17.57 \times 10^{-6}$ 、平均 3.25×10^{-6}); W 富集于似斑状花岗岩及矽卡岩中($52 \times 10^{-6} \sim 1\,500 \times 10^{-6}$ 、平均 279×10^{-6}); Mo 在各个岩体及蚀变

表 3 九顶山铜铅矿床石榴石微量元素含量表

Table 3 Trace elements concentrations of garnets from Jiudingshan Cu-Mo deposit

 $w_B/10^{-6}$

样号	类型	Ti	Cr	Mn	Cu	Zn	Sr	Y	Zr	Mo	Sn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
G1-1	暗色边部	339	-	4 118	-	0.90	0.19	4.44	21.30	1.01	42.30	3.65	24.00	5.47	29.30	4.95	1.37	2.53	0.30
G1-2	暗色核部	543	26.40	4 237	0.46	3.62	0.78	11.00	22.70	0.80	30.50	2.07	14.90	3.85	24.50	5.25	1.50	3.83	0.53
G1-3	亮色边部	993	11.20	5 370	1.83	4.93	1.55	15.30	45.80	1.46	97.40	3.39	16.00	4.15	26.40	7.33	2.80	5.56	0.58
G1-4	亮色边部	522	-	5 486	0.96	4.63	0.71	19.80	23.10	1.32	398.00	2.04	10.60	2.81	19.80	6.48	7.29	7.02	0.92
G1-5	亮色边部	462	-	4 396	-	1.54	0.13	29.40	12.00	1.10	115.00	1.98	17.00	5.03	32.60	9.54	7.47	9.13	1.32
G1-6	暗色边部	554	4.38	4 458	-	1.62	0.18	5.94	44.0	1.16	59.50	6.45	34.30	6.33	29.70	4.69	1.42	2.78	0.30
G2-1	亮色边部	763	-	4 748	0.21	2.75	0.81	10.20	57.90	0.86	41.70	2.13	15.40	4.03	25.00	5.65	1.39	4.19	0.49
G2-2	亮色边部	691	3.13	4 461	-	1.96	0.22	40.80	21.70	1.45	217.00	6.40	20.20	4.32	29.10	10.9	8.36	11.3	1.68
G2-3	暗色核部	2 632	91.40	3 477	-	2.67	4.19	39.80	141.00	1.54	81.30	10.7	32.90	5.05	21.00	3.57	0.52	4.29	0.86
G2-4	亮色边部	2 404	8.52	4 818	1.56	4.43	0.64	55.30	44.30	1.04	50.60	1.03	8.27	2.61	19.40	6.64	2.75	7.36	1.42
G2-5	暗色核部	877	-	4 701	-	1.52	0.19	20.30	20.40	1.14	131.00	3.68	19.10	3.52	17.50	4.27	3.36	3.67	0.71
G2-6	亮色边部	166	-	4 033	0.26	0.99	0.26	6.58	8.81	0.70	56.70	0.49	5.63	2.03	17.20	5.72	2.30	3.51	0.43
G3-1	亮色边部	384	31.60	4 877	-	-	0.13	14.60	7.92	0.98	62.10	0.40	4.54	1.55	14.70	5.36	2.36	4.64	0.59
G3-2	暗色核部	989	6.34	4 557	-	1.28	0.20	24.00	21.30	1.01	120.00	3.56	18.40	3.44	17.70	4.47	3.24	4.70	0.78
G3-3	亮色边部	3 759	8.97	4 711	-	1.75	0.21	75.60	58.30	1.06	46.80	0.99	8.23	2.49	19.40	7.27	2.73	7.77	1.74
G4-1	暗色边部	5 192	106.00	4 276	0.78	5.70	0.79	140.00	76.90	1.30	49.40	4.28	13.80	2.64	17.90	7.09	2.81	11.50	2.80
G4-2	暗色核部	440	5.61	3 235	0.10	2.26	0.34	5.79	17.60	0.99	40.50	7.71	36.60	5.89	24.30	3.71	1.11	2.27	0.28
G4-3	暗色核部	797	5.34	6 466	0.14	2.87	0.29	14.70	23.60	1.42	271.00	2.73	13.00	2.54	15.00	4.55	3.34	3.02	0.52
G4-4	亮色边部	83.4	4.51	3 988	-	2.51	0.26	3.38	6.02	0.96	46.80	0.90	8.65	2.97	22.60	5.08	2.10	2.01	0.19
G5-1	亮色边部	5 651	14.50	4 729	-	2.74	0.97	162.00	117.00	1.36	241.00	3.49	15.80	3.77	25.30	11.3	8.58	17.60	3.72
G5-2	暗色核部	1 260	5.62	4 637	0.23	2.22	0.21	14.00	51.70	1.04	59.00	3.37	19.50	3.89	19.50	4.05	1.62	3.55	0.51
G5-3	暗色核部	1 001	-	6 069	-	1.83	0.17	21.60	28.80	1.70	263.00	2.18	10.00	2.00	12.40	4.20	3.47	4.08	0.70
G5-4	亮色边部	117	-	3 900	-	1.03	0.15	4.65	12.00	0.93	46.90	0.75	7.67	2.76	21.30	5.16	2.04	2.43	0.28
G5-5	亮色边部	160	2.77	4 187	0.17	8.41	0.88	4.77	20.60	0.97	57.00	0.73	8.00	2.66	21.50	5.24	2.52	2.34	0.26
G5-6	亮色边部	339	3.58	4 693	0.11	2.52	0.19	11.90	12.80	0.85	55.30	0.39	4.43	1.63	14.30	5.25	2.27	3.61	0.51
G6-1	亮色边部	97	8.08	4 123	0.27	4.27	3.67	3.99	7.16	0.80	48.50	1.42	10.50	3.13	23.90	4.72	2.13	2.21	0.22
G6-2	亮色边部	530	-	5 098	0.23	-	0.10	18.80	9.84	1.00	58.50	0.56	5.33	1.94	15.90	5.41	2.51	4.67	0.73
G6-3	亮色边部	800	2.76	4 915	-	1.54	0.18	19.80	12.90	1.46	294.00	3.85	15.60	2.37	11.10	2.65	2.19	3.15	0.53
G6-4	亮色边部	391	4.01	3 515	0.12	10.70	0.79	4.49	17.20	0.91	42.90	10.50	46.10	6.77	25.90	3.10	1.10	2.00	0.23
G6-5	暗色核部	2 493	6.14	5 038	-	1.38	0.19	59.50	34.50	1.18	50.90	1.11	9.82	3.05	23.20	8.03	2.89	8.52	1.66
G6-6	暗色核部	2 455	16.30	3 539	-	4.02	0.13	46.10	79.30	2.25	70.80	14.4	39.10	5.08	21.00	4.79	0.45	5.23	1.02
G6-7	亮色边部	1 007	64.40	1 767	0.22	3.69	5.83	355.00	67.20	0.47	7.73	1.50	7.76	3.16	35.90	26.20	4.84	44.60	9.17
G6-8	暗色核部	3 382	58.80	3 503	0.17	2.78	3.14	28.20	90.50	1.14	70.90	5.63	24.30	4.62	23.10	4.52	0.49	3.76	0.76
G6-9	暗色边部	473	-	4 284	-	3.36	0.18	21.10	8.56	1.79	184.00	13.20	29.80	3.51	16.10	3.54	1.41	3.96	0.61
G6-10	暗色核部	1107	-	5 120	-	-	0.19	30.20	17.70	1.28	48.60	1.16	10.60	3.16	24.10	7.63	2.58	6.91	1.24
G6-11	暗色核部	931	2.93	4 679	0.70	1.92	0.17	13.80	26.00	1.12	33.10	1.63	12.90	3.41	22.60	5.36	1.39	4.51	0.62

续表 3
Continued Table 3

样号	类型	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	W	Pb	Bi	Th	U	ΣREE	LREE	HREE	δEu	FA1	FA2	FA3
G1-1	暗色边部	1.36	0.17	0.36	0.03	0.27	0.03	0.49	144	0.08	0.09	4.71	2.11	73.80	71.20	2.53	1.05	-0.52	1.10	0.54
G1-2	暗色核部	2.78	0.42	0.85	0.13	1.00	0.17	0.42	83	0.14	0.09	3.84	1.59	61.80	55.90	5.87	0.98	0.05	0.72	0.40
G1-3	亮色边部	3.52	0.54	1.02	0.16	1.18	0.18	0.68	90	0.28	0.08	7.97	3.03	72.80	65.60	7.19	1.29	0.16	0.86	0.63
G1-4	亮色边部	4.50	0.68	1.47	0.16	1.32	0.12	0.56	124	0.08	0.10	4.51	8.13	65.20	56.00	9.17	3.29	0.26	0.69	0.72
G1-5	亮色边部	6.95	1.09	2.45	0.28	1.96	0.21	0.26	91	0.08	0.06	5.44	8.34	97.00	82.80	14.30	2.41	0.54	0.97	0.45
G1-6	暗色边部	1.46	0.24	0.45	0.03	0.32	0.05	1.17	152	0.06	0.16	3.52	3.45	88.50	85.60	2.84	1.11	-0.50	1.23	0.78
G2-1	亮色边部	2.88	0.42	0.87	0.12	0.62	0.07	1.77	79	0.21	0.12	3.63	1.59	63.30	57.80	5.46	0.83	-0.09	0.69	0.80
G2-2	亮色边部	8.60	1.48	3.44	0.41	2.65	0.33	0.52	222	-	0.14	4.47	8.79	109.00	90.60	18.60	2.28	0.69	1.08	0.49
G2-3	暗色核部	5.86	1.50	4.72	0.73	5.90	0.89	7.30	128	0.15	0.10	8.06	1.34	98.50	78.00	20.50	0.40	0.56	0.74	0.69
G2-4	亮色边部	9.70	2.04	5.32	0.79	5.73	0.71	1.05	73	0.50	0.05	8.05	3.71	73.80	48.10	25.70	1.20	0.83	0.25	0.67
G2-5	暗色核部	4.02	0.79	2.00	0.30	1.92	0.23	0.38	188	0.08	0.15	2.20	4.36	65.00	55.10	9.97	2.53	0.30	0.79	0.42
G2-6	亮色边部	1.74	0.25	0.48	0.08	0.51	0.06	0.20	23	0.07	-	1.55	2.76	40.40	36.90	3.55	1.46	-0.16	0.31	0.48
G3-1	亮色边部	3.57	0.58	1.38	0.19	1.14	0.13	0.18	14	0.14	-	1.33	3.26	41.10	33.50	7.57	1.41	0.23	0.09	0.38
G3-2	暗色核部	4.37	0.90	2.41	0.34	2.32	0.34	0.43	175	-	0.11	2.42	3.96	66.90	55.50	11.50	2.14	0.41	0.75	0.40
G3-3	亮色边部	12.60	2.78	8.05	1.16	8.29	1.12	1.36	72	0.11	0.07	10.20	4.04	84.60	48.80	35.70	1.10	1.00	0.19	0.72
G4-1	暗色边部	20.30	5.03	15.90	2.41	18.30	2.58	2.53	149	3.68	0.20	11.00	4.06	127.00	60.00	67.30	0.95	1.31	0.41	0.60
G4-2	暗色核部	1.39	0.21	0.54	0.06	0.45	0.06	0.38	230	0.64	0.17	4.45	1.91	84.60	81.60	2.98	1.08	-0.39	1.22	0.32
G4-3	暗色核部	3.00	0.57	1.41	0.19	1.11	0.14	0.49	317	0.28	0.22	1.52	7.91	51.10	44.20	6.95	2.59	0.09	0.64	0.66
G4-4	亮色边部	0.84	0.13	0.24	0.02	0.25	0.05	-	40	0.42	-	2.31	4.00	46.00	44.30	1.71	1.68	-0.52	0.84	-0.17
G5-1	亮色边部	25.00	5.85	16.8	2.51	17.8	2.33	3.32	109	0.12	0.08	10.50	12.50	160.00	85.80	73.90	1.86	1.37	0.62	0.94
G5-2	暗色核部	2.94	0.55	1.39	0.22	1.12	0.17	1.54	91	0.11	0.09	3.62	2.04	62.40	55.50	6.91	1.28	0.08	0.70	0.70
G5-3	暗色核部	4.01	0.77	1.93	0.27	2.01	0.26	0.55	306	0.06	0.21	1.12	7.98	48.30	38.30	9.96	2.53	0.30	0.44	0.67
G5-4	亮色边部	1.15	0.21	0.42	0.08	0.32	0.03	0.26	35	0.06	0.04	2.07	3.67	44.50	42.10	2.49	1.54	-0.39	0.52	0.63
G5-5	亮色边部	1.25	0.19	0.36	0.04	0.21	0.09	0.56	39	0.11	-	2.13	4.74	45.40	43.00	2.40	1.90	-0.44	0.50	0.89
G5-6	亮色边部	2.64	0.51	1.17	0.12	1.08	0.12	0.21	16	0.17	0.08	1.42	2.60	38.00	31.90	6.15	1.51	0.12	0.08	0.48
G6-1	亮色边部	0.93	0.16	0.43	0.03	0.29	0.06	0.15	51	0.10	0.07	2.62	4.42	50.00	47.90	2.12	1.76	-0.48	0.77	0.44
G6-2	亮色边部	4.32	0.73	1.67	0.23	1.61	0.18	0.19	15	0.15	0.09	1.40	3.45	45.80	36.30	9.47	1.49	0.34	0.20	0.36
G6-3	亮色边部	3.49	0.77	1.96	0.26	1.96	0.2	0.29	537	-	0.31	0.96	10.80	50.10	40.90	9.17	2.31	0.20	0.63	0.42
G6-4	亮色边部	0.99	0.16	0.32	0.04	0.37	0.06	0.37	293	0.24	0.15	4.39	2.16	97.60	95.50	2.16	1.26	-0.56	1.36	0.34
G6-5	暗色核部	11.00	2.16	5.91	0.81	5.65	0.7	0.64	88	-	-	12.70	3.86	84.50	56.60	27.90	1.06	0.89	0.39	0.54
G6-6	暗色核部	7.38	1.65	5.02	0.81	5.92	0.95	3.16	382	0.13	0.30	10.10	1.20	113.00	90.00	22.80	0.27	0.66	0.87	0.40
G6-7	亮色边部	60.70	13.10	36.4	5.2	36	4.19	2.67	5	0.51	0.04	1.19	1.09	289.00	124.00	165.00	0.43	1.97	0.28	0.42
G6-8	暗色核部	5.18	1.03	3.18	0.45	3.34	0.51	4.60	83	0.46	0.10	3.92	2.18	80.90	66.50	14.40	0.36	0.38	0.68	0.75
G6-9	暗色边部	3.63	0.70	1.86	0.27	1.67	0.2	0.23	383	0.13	0.26	4.41	3.22	80.50	71.50	8.94	1.14	0.25	1.05	-0.01
G6-10	暗色核部	6.63	1.19	2.58	0.32	2.15	0.27	0.24	89	0.10	0.08	9.86	2.77	70.50	56.20	14.40	1.07	0.57	0.54	0.32
G6-11	暗色核部	3.11	0.51	1.27	0.12	1.04	0.14	0.29	62	0.08	0.07	3.83	1.24	58.70	51.90	6.81	0.84	0.14	0.62	0.32

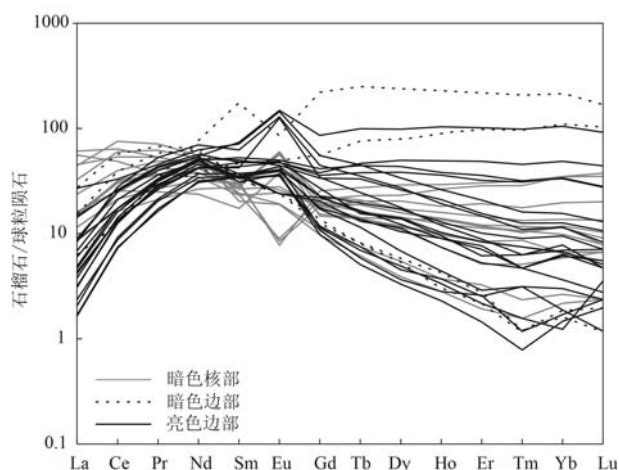


图6 九顶山铜钼矿床石榴石球粒陨石标准化稀土元素配分图(球粒陨石标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE diagram of garnet from the Jiudingshan intrusions (normalized data cited from Sun and McDonough, 1989)

带中含量差异不显著, 仅在似斑状花岗岩中含量偏高(437×10^{-6}); Pb、Zn 在岩体中的富集程度较低(Pb: 平均 9.8×10^{-6} ; Zn: 平均 14.1×10^{-6}), 在含矿脉体、矽卡岩及蚀变带中略高(Pb 平均 38.4×10^{-6} ; Zn 平均 80.0×10^{-6}); Sn 主要富集于矽卡岩中($17.59 \times 10^{-6} \sim 30.93 \times 10^{-6}$ 、平均 25.25×10^{-6}); As-Bi 在岩体中的含量比较平均, 在蚀变带中有显著富集(As 平均 11.9×10^{-6} ; Bi 平均 101×10^{-6}); Ti、Sb 等元素分布未有显著的空间差异。整体而言, 九顶山矿床呈现出似斑状花岗岩及二长花岗斑岩高 Mo/Cu 值、矽卡岩带低 Mo/Cu 值的特征, Pb、Zn 主要分布于蚀变带外侧, Ag、Sn 主要富集于矽卡岩中的元素分带特征。

5 讨论

5.1 岩体氧逸度特征

九顶山铜钼矿床的形成与二长花岗斑岩及似斑状花岗岩的物质能量供给密切相关。不同斑岩成矿系统对岩体的氧化还原条件敏感程度不一(赵博等, 2014), 其中 Cu-Mo 斑岩矿中的元素沉淀机制及成矿元素分带与高氧逸度的岩浆条件密不可分(Ballard *et al.*, 2002; Richards, 2003; Pirajno, 2010; 徐文刚等, 2011; Shu *et al.*, 2019)。岩浆氧逸度控制了体系中 S 的存在形式及其与金属离子的络合行

为, 低价态的 S^{2-} 容易与金属结合形成硫化物残留于岩浆房底部, 高价态的 SO_4^{2-} 及 SO_2 则促进金属在流体及气相组分中的搬运(Mungall, 2002)。因此斑岩岩体氧化程度确定是成矿机制研究的重要组成, 诸如锆石、角闪石及黑云母均可记录岩浆的氧化还原信息(栾燕等, 2013; 俞一凡等, 2016; Aibai *et al.*, 2019)。作为花岗岩中常见的副矿物, 锆石中 Ce 的价态(Ce^{4+} 、 Ce^{3+})对岩浆氧化还原条件变化敏感(Eugster and Wones, 1962; Trail *et al.*, 2012), 相较于 Ce^{3+} 及其他轻稀土元素, Ce^{4+} 更容易进入锆石晶格, 而后者占据了氧化条件下 Ce 的主要组成。“纯净”的锆石中 La 含量很低, 为了避免独居石、磷灰石、磷钇矿等富稀土矿物包体给氧逸度计算带来偏差, 选取低 La 含量(小于 0.1×10^{-6})的锆石分析数据(Zou *et al.*, 2019)。利用锆石中的微量元素尤其是稀土元素特征, 采用 Loader 等(2017)提出的经验公式 $Ce^* = (Nd_N)^2 / Sm_N$ 获得锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 值, 详细结果列于表 1。可以看出, 二长花岗斑岩和似斑状花岗岩 Ce^{4+}/Ce^{3+} 值分别为 218.0 和 218.6, 表明岩体具有高氧逸度的特征。利用锆石中的微量元素尤其是稀土元素特征, 采用 Loucks 等(2020)提出的经验公式:

$$\log f_{O_2}(\text{样品}) - \log f_{O_2}(\text{FMQ}) = 3.99_8 (\pm 0.12_4) \times$$

$$\log(Ce / \sqrt{U_i \times Ti}) + 2.28_4 (\pm 0.10_1)$$

式中 U_i 为利用锆石 U-Pb 年龄校正后的初始 U 含量, 校正年龄为 34.7 Ma(郭虎, 2021)。此方法误差范围小, ΔFMQ 误差在 0.6 以内, 不受结晶温度、压力及熔体成分的影响, 且与角闪石等矿物成分计算得到的结果相吻合(Loucks *et al.*, 2020)。岩浆结晶的温度可利用锆石中的 Ti 温度计进行计算(Ferry and Watson, 2007; Ferriss *et al.*, 2008), 详细结果亦列于表 1。可以看出, 二长花岗斑岩 ΔFMQ 为 $+1.2 \sim +2.5$, $\lg f_{O_2}$ 为 $-17.8 \sim -13.6$; 似斑状花岗岩 ΔFMQ 为 $+1.2 \sim +2.8$, $\lg f_{O_2}$ 为 $-17.7 \sim -13.2$ 。在 $\lg f_{O_2} - t$ 图解中, 所有的样品均介于 FMQ 和 HM 缓冲线之间(图 7), 也表明含矿岩体具有较高的氧逸度, 与第一种计算方法结论一致。前人研究认为九顶山矿区新生代花岗质侵入体(34.9~34.7 Ma)源区为扬子西缘下地壳, 经历了高角闪岩相的部分熔融并有幔源组分的混入(郭晓东等, 2012; Guo *et al.*, 2020)。上述幔源组分经历了俯冲流体/熔体的交代, 因此造就了含矿岩浆的高氧逸度特征。正是在

表 4 九顶山铜钼矿床含矿样品成分元素含量表
Table 4 Ore-forming elements compositions of samples from Jiudingshan Cu-Mo deposit

岩性	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	含矿煌斑岩脉	含矿脉	含矿脉	黑云母煌斑岩	黑云母煌斑岩	黑云母煌斑岩	花岗斑岩	花岗斑岩	花岗斑岩	石榴石透辉石砂卡岩	石英脉	$w_B/10^{-6}$
	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	二长斑岩	
Ag	0.09	0.41	0.39	17.57	4.80	0.05	2.96	1.35	3.41	3.37	0.52	0.89	0.07	0.91	0.25
Sn	3.15	2.61	3.28	12.28	5.16	1.64	7.53	7.21	11.55	8.84	2.45	2.00	2.25	4.31	3.98
Cu	82	408	421	13 700	3 300	92.6	3 800	1 321	3 500	3 500	188	423	48	1 400	362
Pb	8.9	10.1	10.2	15.5	151.9	32.6	10.7	9.1	10.5	7.7	34.9	41.4	21.9	45.8	23.3
Zn	21.6	18.6	20.4	267.6	227.5	3.1	71.0	72.1	71.4	68.7	40.6	46.3	31.0	16.4	47.2
Mo	1.6	0.8	1.2	55.4	4.5	188.0	26.3	35.7	15.2	12.6	0.8	0.6	671.0	35.6	26.2
W	8	99	38	1 500	15	14	19	30	21	12	40	5	94	52	18
Bi	0.57	17.60	22.40	67.90	155.00	0.44	13.70	4.82	13.20	3.37	3.38	4.51	4.83	12.53	11.70
Ti	1 757	1 778	1 650	452	3 935	409	3 169	3 231	3 155	3 174	1 753	1 571	1 341	1 553	1 691
As	0.7	0.7	0.7	9.5	2.9	0.7	2.6	2.0	2.7	2.8	1.6	0.7	0.9	2.7	21.0
Sb	0.15	0.15	0.20	0.64	0.58	0.35	0.45	0.30	0.36	0.39	0.15	0.20	0.11	0.54	0.54

岩性	蚀变煌斑岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	碳酸盐化含矿脉	透辉石砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	正长斑岩	正长斑岩	正长斑岩
	蚀变煌斑岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	似斑状花岗岩	碳酸盐化含矿脉	透辉石砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	砂卡岩	正长斑岩	正长斑岩	正长斑岩
Ag	1.08	0.16	0.18	0.08	0.13	0.05	0.69	2.99	5.94	0.44	4.57	0.51	0.05	0.04	0.04
Sn	3.79	2.54	1.95	1.85	2.61	2.03	4.00	17.59	27.23	3.69	30.93	3.26	2.19	2.68	2.05
Cu	730	159	119	97	131	96	329	6 100	7 300	1 200	6 700	1 100	9	9	73
Pb	5.2	12.2	10.2	17.4	13.3	18.1	73.4	14.2	22.8	24.9	9.1	28.9	23.3	8.1	38.8
Zn	99.5	9.2	7.8	7.3	9.5	11.4	77.0	44.5	62.1	21.2	107.7	30.7	19.7	17.2	26.0
Mo	12.9	3.9	5.3	8.9	9.8	437.0	2.1	165.0	40.8	43.7	551.0	60.4	1 100.0	29.0	326.0
W	19	92	136	199	251	53	32	576	462	89	483	88	6	174	21
Bi	1.99	1.54	0.48	0.96	4.85	0.34	42.10	13.30	139.00	2.44	9.46	4.83	0.74	0.23	0.53
Ti	16 538	1 054	968	717	993	1 464	3 856	2 981	1 356	1 299	972	1 522	1 823	2 972	1 534
As	8.2	1.6	2.7	1.7	3.1	0.8	3.3	2.1	8.7	3.5	1.9	2.9	0.9	0.7	1.9
Sb	0.98	0.13	0.13	0.13	0.16	0.18	0.51	0.42	0.85	0.31	0.32	0.34	0.11	0.30	0.11

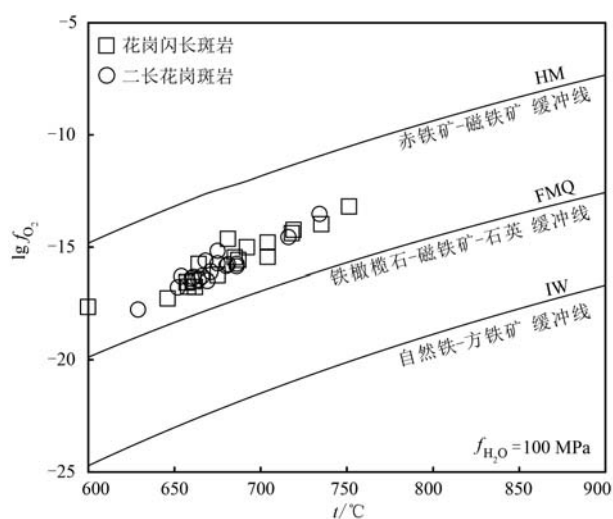


图7 九顶山矿区似斑状花岗岩与二长花岗岩的 $\lg f_{O_2} - t$ 图解(据 Frost, 1991)

Fig. 7 The $\lg f_{O_2} - t$ diagram of porphyritic-like granite and monzogranitic porphyry in Jiudingshan Cu-Mo deposit (after Frost, 1991)

这种高氧化性的条件下,深部岩浆趋于硫不饱和,大量的金属 Cu 和 Mo 随着岩浆上涌携带至地表,为该地区铜钼矿化提供了可能。

5.2 石榴石对矽卡岩矿化的指示

石榴石是干矽卡岩阶段的典型特征矿物之一(应立娟等, 2012),其形成有利于裂隙发育、含矿流体运移,并能为矿化提供容矿空间(高雪等, 2014)。同时,石榴石的种类及环带特征与其生长过程中物理化学条件的变化相关(Zhai *et al.*, 2014; Fei *et al.*, 2019),不同成分之间的过渡可以还原成矿流体的演化过程(Jamtveit *et al.*, 1993)。

九顶山矿区矽卡岩中石榴石典型环带分析表明,其核部组分以钙铁榴石为主,基本不含铁铝榴石(表2,图5),表明石榴石形成初期继承了成矿岩体高氧逸度的特征;从核部向边部,FeO*含量递减,Al₂O₃含量递增,钙铝榴石组分有逐渐增加的趋势,钙铝榴石的摩尔分数最高可达38%(图5b, 5c),表明矽卡岩中的流体环境发生变化。类似的环带特征也见于其他矽卡岩类矿床(赵斌等, 1983; 周振华等, 2011; 郑震等, 2012; 唐晓倩等, 2012),而造成石榴石由富Fe贫Al端员向富Al低Fe端员转变的可能原因包括流体氧逸度、温度、pH值以及流体中CO₂的含量变化等(Gustafson, 1974; Sweeney, 1980; 赵斌等, 1983; 翟德高等, 2011),低温低盐度、

碱性或高氧逸度条件有利于钙铁榴石形成。钙质石榴石中元素主要替换A位置的Ca²⁺,基于石榴石类质同像替代相同电价及相似离子半径的原则(Jiang *et al.*, 2020),Eu²⁺、U⁴⁺、Sn²⁺、Ce⁴⁺相对Eu³⁺、U⁶⁺、Sn⁴⁺、Ce³⁺更容易进入石榴石晶格中。九顶山矿区矽卡岩中的石榴石核部至边部Eu、U含量明显增加,Sn含量变化不大,Ce含量则显著降低(图8),暗示成矿早期流体氧逸度较高,后期氧逸度逐步降低的特点。由于矽卡岩演化后期流体氧逸度随之降低,体系Mn和Al也更容易进入石榴石晶格中(赵斌等, 1983)。九顶山矿区斑岩阶段广泛发育钾化(主要蚀变矿物为钾长石和黑云母)(图3i),表明早期热液略偏碱性。一般来说,随流体酸度增加,石榴石中铁质端员比例降低(赵斌等, 1983),与九顶山矿区石榴石由核至边钙铁榴石比例降低的特征相符,暗示矽卡岩热液系统晚期相对酸性;同时,矽卡岩中的石榴石边部相对核部亏损轻稀土元素及重稀土元素,Eu异常由负异常转变为正异常,Eu逐渐富集。Krneta等(2017)的热力学模拟表明,碱性条件下Eu主要以EuO₂的形式存在,酸性条件下EuCl₄²⁻络合能力更强,促进Eu²⁺替换进入石榴石晶格(翟德高等, 2011)。

而基于实验和热力学模拟(Sweeney, 1980; Baghban *et al.*, 2016),矽卡岩中CO₂对钙铁榴石-钙铝榴石类质同像替换影响较大。在 $t - x_{CO_2}$ 图解中(图9),典型的矽卡岩热液流体中的CO₂摩尔分数一般为0.2~0.5(Einaudi *et al.*, 1981),对于钙铝榴石摩尔分数含量为2.64%~38.70%的九顶山矿区石榴石而言,其形成温度可能为480~589℃,明显低于岩体形成温度。然而,单纯的体系温度降低将导致石榴石中钙铁榴石的含量增加,这也解释了诸多矽卡岩石榴石逐渐富Fe的原因(姚晓峰等, 2014),却并不适用于本矿床石榴石逐渐富Al的事实。值得注意的是,流体中CO₂的含量对钙铁榴石-钙铝榴石替换的控制非常明显,热液中大量的CO₂释放或外来流体的混合可以显著降低体系CO₂含量,促进钙铁榴石在有限的温度范围内过渡为富Al石榴石。胡瑞忠等(1997)通过对九顶山矿区黄铁矿流体包裹体进行He-Ar同位素分析,获得成矿流体是岩浆流体和大气水混合形成的结果。本文对石榴石成分特征(图5b)进行研究后发现石榴石边部并不完全贫Fe,由内至外铁铝含量呈锯齿状,局部可见富Fe成分端员,暗示在石榴石生长过程中存在周

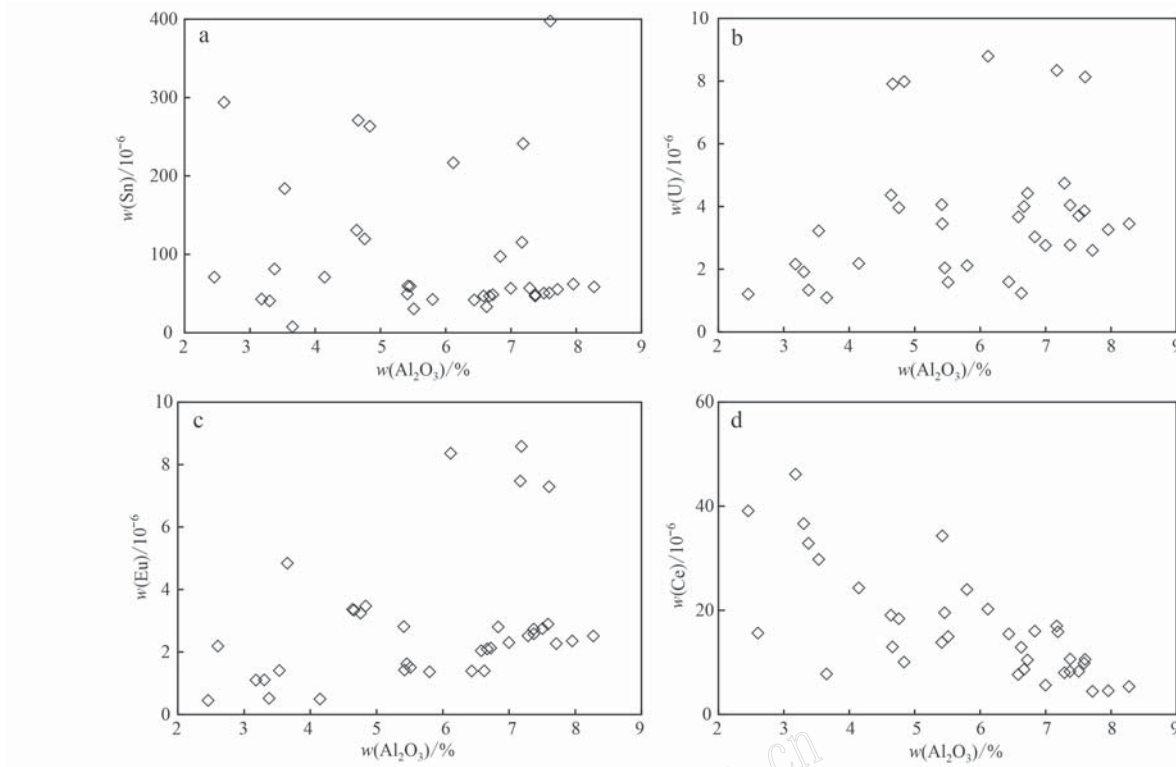
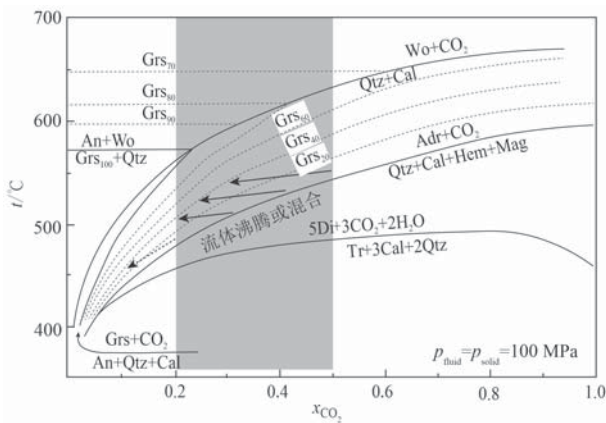


图8 九顶山矿区石榴石环带微量元素图解

Fig. 8 The trace elements diagrams of garnets with oscillatory zoning from Jiudingshan area

图9 钙铁榴石-钙铝榴石固溶体 $t-x_{\text{CO}_2}$ 热力平衡图解

(据 Sweeney, 1980 修改)

Fig. 9 The $t-x_{\text{CO}_2}$ geothermal diagram of andradite-

grossular solid solutions (after Sweeney, 1980)

An—钙长石; Wo—硅灰石; Grs—钙铝榴石; Adr—钙铁榴石;
Qtz—石英; Di—透辉石; Tr—透闪石; Cal—方解石; Hem—赤铁
矿; Mag—磁铁矿

An—anorthite; Wo—wollastonite; Grs—grossular; Adr—andradite;

Qtz—quartz; Di—diopside; Tr—tremolite; Cal—calcite;

Hem—hematite; Mag—magnetite

期性的流体波动和间歇性的富 Fe 组分供给。以上事实充分说明九顶山矿床矽卡岩阶段流体属于氧化性岩浆热液流体与大气水充分混合的产物, 与前人研究所得出结论一致(胡瑞忠等, 1997)。由此, 石榴石成分环带表明九顶山矽卡岩热液系统继承了高温岩浆热液的氧化性特点, 岩浆热液与大气水的混合是流体的主要来源形式, 流体演化后期氧逸度降低, Mo 与 W 同硅酸盐矿物共同沉淀, Cu 进一步富集于流体中, 在更晚期以硫化物的形式沉淀, 充填于早期硅酸盐矿物间。

5.3 元素分带与成矿

基于岩体微量元素特征及矿石成矿元素分析结果(表4), 不同金属元素间的相关程度差异明显, 其中 Cu 主要与 Ag、W 存在较强关联, 产于矽卡岩及蚀变煌斑岩中, 三者在不同矿化阶段的富集特征具有一致性; Mo 与其他元素无明显相关性, 产出位置与 Cu 亦存在差异。上述分析与野外观察一致, 矿区核部斑岩矿化系统以 Mo 为主、接触带矽卡岩矿化以 Cu 为主, 外侧蚀变带发育一定程度的 Pb-Zn 矿化。图5d展示了不同类型矿床中石榴石的主要

元素含量, 可以看到九顶山矽卡岩中的石榴石完全符合 Cu-Mo-Au 矽卡岩系统特点。由图 5d 可知, W-Zn-Sn 矽卡岩热液系统中普遍含有一定量的锰铝榴石、铁铝榴石、镁铝榴石组分, 这与上述成矿热液

系统 Mn(II)、Fe(II)、Mg 的高溶解度有关 (Reed and Palandri, 2006; Liu and Xiao, 2020), 与九顶山矿床流体氧化性特征不符。石榴石核部至边部成矿元素 Mo、Cu、W 含量存在显著差异 (图 10), 相对富

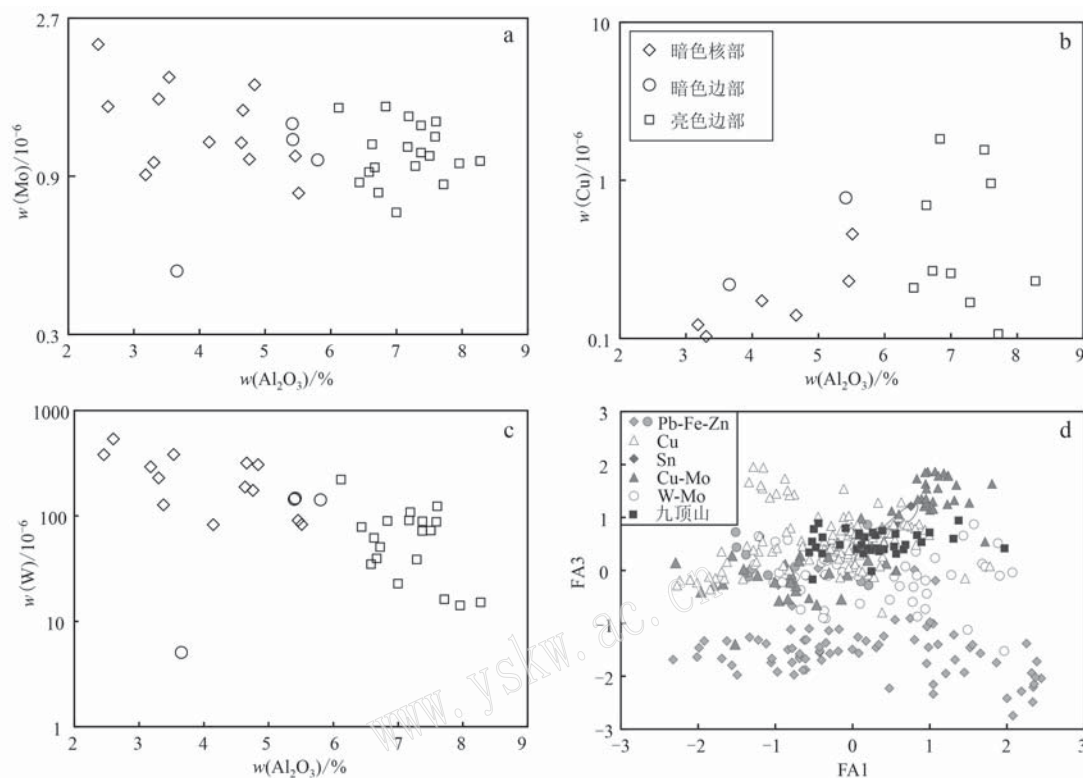


图 10 钙铁榴石-钙铝榴石成矿金属元素图解(a~c)及矽卡岩石榴石微量元素相关性分布图(d) (据 Jiang *et al.*, 2020)

Fig. 10 The diagrams of ore-forming metal concentrations in the andradite-grossular from Jiudingshan (a~c) and factor analysis diagram(d) of garnet elements from different skarn deposits (data from Jiang *et al.*, 2020)

Mo、W 的石榴石核部继承了岩浆流体的成分特征, 由核部至边部, Mo、W 含量显著降低, 表明上述两类金属元素伴随硅酸盐矿物结晶发生卸载, 沉淀于矽卡岩热液系统早阶段, 并未富集于后期流体中; 相比 Mo、W, Cu 主要富集于石榴石边部, 暗示硅酸盐矿物的沉淀过程并未导致含铜硫化物沉淀, Cu 与 Mo、W 具有不一致的沉淀行为。

不同类型矿床石榴石具有显著差异的微量元素特征, 收集前人对不同矽卡岩矿床中石榴石的 REE、Y、U、Zr、Hf 分析进行元素因子分析。利用 SPSS 软件对元素含量对数结果进行简单因子分析, 采用适用于多元统计分析的 KMO 球形度检验方法, 提取 3 个主要相关性因子 FA1、FA2、FA3, 进行回归性分析, 详细过程参见 Jiang 等 (2020)。相关性因子 FA1-FA3 对比结果显示, 九顶山矿区石榴石微量元素具备矽卡岩 Cu-Mo 矿至矽卡岩 Cu 矿过渡的特征,

少部分石榴石成分点与矽卡岩 Cu-Mo 矿床类似, 大部分则与矽卡岩 Cu 矿床石榴石一致 (图 10d)。石榴石的成矿元素空间分布特征很好的指示了九顶山矽卡岩系统流体与典型矽卡岩铜矿床一致, 铜矿体的形成与矽卡岩系统密切相关。

基于岩体和矽卡岩阶段的物理化学条件分析可以解释 Cu 和 Mo 在九顶山矿床中的富集与非一致性。由于 Mo 在流体中主要以钼酸根或含氯络合物的形式存在 (Williams-Jones and Migdisov, 2014), Mo 更倾向于进入高温高盐度高氧逸度流体中, 温度、压力及氧逸度的降低都可能导致 Mo 的沉淀 (Cao, 1989; Klemm *et al.*, 2008; Rusk *et al.*, 2008); Cu 在酸性流体中以氯络合物的形式存在 (Akiniev and Zotor, 2010), 适当的氧逸度降低和降压并不会显著抑制其迁移 (Liu and Mcphail, 2005)。郭虎 (未发表数据) 研究表明, 斑岩矿化早中阶段存

在明显的沸腾流体包裹体组合,而这种沸腾作用可能是由于减压造成的,恰好对应辉钼矿的主沉淀期;矽卡岩系统流体演化早期以高温高盐度的岩浆流体为主,少量未在斑岩系统中沉淀的 Mo、W 金属离子在高温氧化性流体向低温还原性酸性流体演化过程中与石榴石发生共沉淀,流体经大气水混染温度进一步降低,促进铜在后期流体中以硫化物形式析出。综上,氧化性的岩浆可以从深部携带大量的 Cu 和 Mo,经历流体沸腾作用大量的 Mo 从热液中沉淀并富集于斑岩系统中, Cu 在矽卡岩系统中的沉淀由体系温度降低及流体混合作用所致,而 Pb 和 Zn 可以在更低的温度和氧逸度范围内迁移 (Akinfiev and Tagirov, 2014),因此见于九顶山矿区外侧。

6 结论

(1) 九顶山矿床成矿岩体锆石记录了岩体高氧逸度的特征。石榴石核部 Fe/Al 值高,具有富轻稀土元素富 Mo、W 贫 Ce 的特征;边部 Fe/Al 值低,贫轻稀土元素,富集 Cu 及变价元素 U、Eu。石榴石呈现矽卡岩型 Cu-Mo 矿至矽卡岩型 Cu 矿过渡的特征。

(2) 九顶山矿区岩体具有较高氧逸度,利于 Mo、Cu 由深部携带至浅表并富集于岩浆热液中;斑岩系统中 Mo 的沉淀与流体沸腾作用有关;矽卡岩阶段流体与天水混合,温度进一步降低,有利于 Cu 的沉淀。

References

- Aibai A, Zhang Z C, Cheng Z G, *et al.* 2019. Highly differentiated juvenile crust-derived magmas linked with the Xilekuduke porphyry Mo (Cu) deposit in East Junggar, NW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 115: 103-103.
- Akinfiev N N and Tagirov B R. 2014. Zn in hydrothermal systems: Thermodynamic description of hydroxide, chloride, and hydrosulfide complexes [J]. *Geochemistry International*, 52(3): 197-214.
- Akinfiev N N and Zotov A V. 2010. Thermodynamic description of aqueous species in the system Cu-Ag-Au-S-O-H at temperatures of 0~600°C and pressures of 1~3 000 bar [J]. *Geochemistry International*, 48(7): 714-720.
- Audet A, Gunther D and Heinrich C A. 2000. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole granite, Australia [J]. *Economic Geology*, 95(8): 1 563~1 581.
- Baghban S, Hosseinzadeh M R, Moayyed M, *et al.* 2016. Chemical composition and evolution of the garnets in the Astamal Fe-LREE distal skarn deposit, Qara-Dagh-Sabalan metallogenic belt, Lesser Caucasus, NW Iran [J]. *Ore Geology Reviews*, 78: 166~175.
- Ballard J R, Palin M J and Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV)/Ce (III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(3): 347~364.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Ye Zaojun, *et al.* 1999. Relations between A-type granites and copper mineralization as exemplified by the Machangqing Cu deposit [J]. *Science in China (Series D)*, 29(6): 489~495 (in Chinese with English abstract).
- Cao X. 1989. Solubility of Molybdenite and the Transport of Molybdenum in Hydrothermal Solutions [D]. Iowa State University.
- Chang Lihua, Chen Manyun, Jin Wei, *et al.* 2006. Handbook of Transparent Mineral Identification [M]. Beijing: Geological Press (in Chinese).
- Clark L V and Gemmell J B. 2018. Vein stratigraphy, mineralogy, and metal zonation of the Kencana low-sulfidation epithermal Au-Ag deposit, Gosowong Goldfield, Halmahera Island, Indonesia [J]. *Economic Geology*, 113(1): 209~236.
- Deng Jun, Hou Zengqian, Mo Xuanxue, *et al.* 2010. Superimposed orogenesis and metallogenesis in Sanjiang Tethys [J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 37~42 (in Chinese with English abstract).
- Deng Jun, Wang Qingfei, Chen Fuchuan, *et al.* 2020. Further discussion on the Sanjiang Tethyan composite metallogenic system [J]. *Earth Science Frontiers*, 27(2): 106~136 (in Chinese with English abstract).
- Deng Jun, Wang Qingfei and Li Gongjian. 2016. Superimposed orogeny and composite metallogenic system: Case study from the Sanjiang Tethyan belt, SW China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(8): 2 225~2 247 (in Chinese with English abstract).
- Deng Jun, Yang Liqiang and Wang Changming. 2011. Research advances of superimposed orogenesis and metallogenesis in the Sanjiang Tethys [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(9): 2 501~2 509 (in Chinese with English abstract).
- Du Bin. 2020. Lithospheric Material Structure of the Sanjiang Tethys Orogenic Belt and its Constraints on Porphyry Deposits [D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Einaudi M T, Meinert L D and Newberry R J. 1981. Skarn deposits [J]. *Economic Geology 75th Anniversary*, 317~391.

- Eugster H P and Wones D R. 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite[J]. *Journal of Petrology*, 3(1): 82~125.
- Fei X H, Zhang Z C, Cheng Z G, *et al.* 2019. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: A case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China[J]. *American Mineralogist*, 104(10): 1455~1468.
- Ferriss E D A, Essene E J and Becker U. 2008. Computational study of the effect of pressure on the Ti-in-zircon geothermometer[J]. *European Journal of Mineralogy*, 20: 745~755.
- Ferry J M and Watson E B. 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154: 429~437.
- Frost B R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 25(1): 1~9.
- Gao Xue, Deng Jun, Meng Jianyin, *et al.* 2014. Characteristics of garnet in the Hongniu skarn copper deposit, western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2695~2708 (in Chinese with English abstract).
- Griffin W L. 2008. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS[J]. *Mineralogical Association of Canada*, 40: 308~311.
- Guo H, Lai Y, Zhou Y T, *et al.* 2020. The role of magma sources, oxygen fugacity, and fractionation in determining the Jiudingshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit in Western Yunnan, China[J]. *Geological Journal*, 55(12): 7892~7915.
- Guo Hu. 2021. The Metasomatism of Mantle Wedge by Slab-Derived Fluid and Magma; Implications for the Formation of Porphyry Deposits[D]. Beijing: Peking University (in Chinese with English abstract).
- Guo Xiaodong, Ge Liangsheng, Wang Liang, *et al.* 2012. Characteristics of deep-derived enclave and its zircon LA-ICP-MS U-Pb age of Machangqing complex, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1413~1424 (in Chinese with English abstract).
- Guo Xiaodong, Hou Zengqian, Chen Xiang, *et al.* 2009. Identification of adakitic characteristics of Machangqing alkali-rich porphyry in Yunnan Province and its significance to mineralization research[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(4): 375~386 (in Chinese with English abstract).
- Gustafson W I. 1974. The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H[J]. *Journal of Petrology*, 15(3): 455~496.
- Hou Z Q. 2003. The Himalayan Yulong Porphyry Copper Belt: Product of Large-Scale Strike-Slip Faulting in Eastern Tibet[J]. *Economic Geology*, 98(1): 125~145.
- Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, *et al.* 2003. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product of large-scale strike-slip faulting in eastern Tibet[J]. *Economic Geology*, 98(1): 125~145.
- Hou Zengqian, Pan Guitang, Wang Anjian, *et al.* 2006. Metallogenesis in Tibetan collisional orogenic belt: II. Mineralization in late-collisional transformation setting[J]. *Mineral Deposits*, 25(5): 521~543 (in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian, Qu Xiaoming, Yang Zhushen, *et al.* 2006. Metallogenesis in Tibetan collisional orogenic belt: III. Mineralization in post-collisional extension setting[J]. *Mineral Deposits*, 25(6): 629~651 (in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian, Yang Zhushen, Xu Wenyi, *et al.* 2006. Metallogenesis in Tibetan collisional orogenic belt: I. Mineralization in main collisional orogenic setting[J]. *Mineral Deposits*, 25(4): 337~358 (in Chinese with English abstract).
- Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Turner G, *et al.* 1997. He-Ar isotopic system of fluid inclusions in pyrite from Machangqing Cu deposit[J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 27(6): 503~508 (in Chinese with English abstract).
- Jamtveit B, Wogelius R A and Fraser D G. 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution[J]. *Geology*, 21(2): 113~116.
- Jiang Hua, Zou Guofu and He Xiaonan. 2013. Magma intrusion times and mineralization of Jiudingshan copper-molybdenum polymetallic deposit[J]. *Metal Mine*, 442(4): 97~100, 105 (in Chinese with English abstract).
- Jiang X, Chen X, Zheng Y, *et al.* 2020. Decoding the oxygen fugacity of ore-forming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet[J]. *Ore Geology Reviews*, 126: 103770.
- Jiang Yaohui, Jiang Shaoyong, Ling Hongfei, *et al.* 2006. Petrogenesis of Cu-bearing porphyry associated with continent-continent collisional setting: Evidence from the Yulong porphyry Cu ore-belt, east Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 697~706 (in Chinese with English abstract).
- Klemm L M, Pettke T and Heinrich C A. 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA[J]. *Mineralium Deposita*, 43(5): 533~552.
- Krnetz S, Cook N J, Ciobanu C L, *et al.* 2017. The Wirra well and acropolis prospects gawler craton, south australia: Insights into evolving fluid conditions through apatite chemistry[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 181: 276~291.
- Li Yong, Mo Xuanxue, Yu Xuehui, *et al.* 2011. Zircon U-Pb dating of several selected Alkali rich porphyries from the Jinshajiang-Ailaoshan

- fault zone and geological significance[J]. *Geoscience*, 25(2): 189~200(in Chinese with English abstract).
- Lin D, Paul K and Wan X Q. 2005. Paleocene-Eocene record of ophiolite obduction and initial India-Asia collision, south central Tibet[J]. *Tectonics*, 24(3): TC3001.
- Liu W and Mcphail D C. 2005. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic hydrothermal solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 69(1~2): 21~39.
- Liu X C and Xiao C H. 2020. Wolframite solubility and precipitation in hydrothermal fluids: Insight from thermodynamic modeling[J]. *Ore Geology Reviews*, 117: 103~289.
- Loader M A, Wilkinson J J and Armstrong R A. 2017. The effect of titanite crystallisation on Eu and Ce anomalies in zircon and its implications for the assessment of porphyry Cu deposit fertility[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 107~119.
- Loucks R R, Fiorentini M L and Henríquez G J. 2020. New magmatic oxybarometer using trace elements in zircon[J]. *Journal of Petrology*, 61(3): 1~30.
- Lu Y J, Kerrich R, Kemp A I, *et al.* 2013. Intracontinental Eocene-Oligocene porphyry Cu mineral systems of Yunnan, western Yangtze Craton, China: Compositional characteristics, sources, and implications for continental collision metallogeny[J]. *Economic Geology*, 108: 1 541~1 576.
- Luan Yan, Song Xieyan, Zheng Wenqin, *et al.* 2013. The estimation on the temperature, pressure and oxygen fugacity of Hongge stratiform rocks based on amphibole and biotite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(S2): 119(in Chinese with English abstract).
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*[M]. Chapter: World Skarn Deposits, 299~336.
- Meng Zhongneng, Gao Zhu, Xiang Xianli, *et al.* 2019. The evolution characteristics of metallogenic fluids for Au deposits in the contact of the Habo alkaline intrusion[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(5): 507~519(in Chinese with English abstract).
- Misra K C. 2000. *Understanding Mineral Deposits*[M]. Kluwer Academic Publishers.
- Mungall J E. 2002. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits[J]. *Geology*, 30(10): 915~918.
- Pirajno F. 2010. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*[M]. Dordrecht: Springer, 1~1250.
- Reed M H and Palandri J. 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 609~631.
- Richards J P. 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu (Mo-Au) deposit formation[J]. *Economic Geology*, 98(8): 1 515~1 533.
- Rubatto D and Gebauer D. 2000. Use of Cathodoluminescence for U-Pb zircon dating by ion microprobe: Some examples from the Western Alps[A]. Pagel M, Barbin V, Blanc P, *et al.* Cathodoluminescence in Geosciences[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 373~400.
- Rusk B G, Dilles J H and Reed M H. 2008. Fluid inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana[J]. *Economic Geology*, 103: 307~334.
- Sharpe R and Gemmell J B. 2000. Sulfur isotope characteristics of the Archean Cu-Zn Gossan Hill VHMS deposit, Western Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 35(6): 533~550.
- Shen Qihan. 2009. The recommendation of a systematic list of mineral abbreviations[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495~500(in Chinese with English abstract).
- Shu Q H, Chang Z S, Lai Y, *et al.* 2019. Zircon trace elements and magma fertility: Insights from porphyry (-skarn) Mo deposits in NE China[J]. *Miner Deposita*, 54: 645~656.
- Shu Q H, Lai Y, Sun Y, *et al.* 2013. Ore genesis and hydrothermal evolution of the Baiyinnuo'er zinc-lead skarn deposit, Northeast China: Evidence from isotopes(S, Pb) and fluid inclusions[J]. *Economic Geology*, 108(4): 835~860.
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Economic Geology*, 105(1): 3~41.
- Song Yuchun. 2006. The application of ore-forming elements zoning theory in the Western part of Liaoning[J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 22(2): 1~3(in Chinese with English abstract).
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Sweeney M J. 1980. Geochemistry of Garnets from the North Ore Shoot, Bingham District, Utah[D]. Salt Lake City: University of Utah.
- Tang Xiaoqian, Wang Guozhi, Qin Zhipeng, *et al.* 2012. The mineralogical features and the origin of garnets from Jiama Cu polymetallic deposit, Xizang[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 33(4): 633~640(in Chinese with English abstract).
- Theodore T G, Howe S S, Blake D W, *et al.* 1986. Geochemical and fluid zonation in the skarn environment at the tomboy-minnie gold depos-

- its, Lander County, Nevada[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 25(1~2): 99~128.
- Tian Z, Leng C, Zhang X, *et al.* 2019. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 112: 103~116.
- Trail D, Bruce W E and Tailby N D. 2012. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 70~87.
- Turner S, Arnaud N, Liu J, *et al.* 1996. Post-collision, shoshonitic volcanism on the Tibetan Plateau: Implications for convective thinning of the lithosphere and the source of ocean island basalts[J]. *Journal of Petrology*, 37(1): 45~71.
- Wang Changming, Deng Jun and Zhang Shouting. 2006. Endogenic metallogenic systems of Nannihu Mo-W-Cu-Pb-Zn-Ag-Au ore-forming area[J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(6): 47~52 (in Chinese with English abstract).
- Wang Dongdong. 2013. The Study on Copper-Molybdenum Polymetallic Mine Control Over Rocks and Ore-controlling Structure and Mineralization Forecast of Jiudingshan[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Wang Huishu. 2015. Practical Gemmology [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press (in Chinese).
- Williams-Jones A E and Migdisov A A. 2014. Experimental constraints on the transport and deposition of metals in ore-forming hydrothermal systems[A]. Kelley K D and Golden H C. Building Exploration Capability for the 21st Century[C]. Boulder: Society of Economic Geologists, 77~95.
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. Genesis of zircon and its constraints on interpretation of U-Pb age[J]. *Chinese Science Bulletin*, 49(45): 1554~1569 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Bo, Qin Kezhang, Li Guangming, *et al.* 2011. Distributions and characters of Zhibula-Langmujiaguo skarn Cu deposits envrioning the Qulong porphyry Cu-Mo deposit and their implications for ore-search towards the deep subsurface[J]. *Geology and Exploration*, 47(1): 43~53 (in Chinese with English abstract).
- Xin Hongbo and Qu Xiaoming. 2008. Relative oxidation states of ore-bearing porphyries inferred from Ce (IV)/Ce (III) ratio in zircon: Application to the porphyry copper belt at Gangdese, Tibet[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(2): 152~160 (in Chinese with English abstract).
- Xu Wengang, Fan Hongrui, Hu Fangfang, *et al.* 2011. Ore-forming fluids of the oxidized and reduced porphyry deposits[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(5): 103~120 (in Chinese with English abstract).
- Yao Xiaofeng, Ye Tianzhu, Tang Juxing, *et al.* 2014. The effect of Si-Ca interface on skarn formation and polymetallic mineralization in the Jiama deposit, Tibet[J]. *Geology in China*, 41(5): 1577~1593 (in Chinese with English abstract).
- Yao Yuan, Chen Jun, Lu Jianjun, *et al.* 2013. Composition, trace element and infrared spectrum of garnet from three types of W-Sn bearing skarns in the South of China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(3): 315~328 (in Chinese with English abstract).
- Ying Lijuan, Tang Juxing, Wang Denghong, *et al.* 2012. Features of garnet in the Jiama super-large Cu polymetallic deposit and its genetic significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(11): 1735~1747 (in Chinese with English abstract).
- Yu Guangjun. 1988. A preliminary study on geological conditions of metallogenesis and genesis of Machangqin gold deposit[J]. *Journal of Kunming Institute of Technology*, 13(1): 1~10 (in Chinese with English abstract).
- Yu Yifan, Fei Guangchun, Li Youguo, *et al.* 2016. Oxygen fugacity of intrusions from Lannitang porphyry copper deposit in Zhongdian island arc, Yunnan: Implications for mineralization[J]. *Mineral Petrology*, 36(1): 28~36 (in Chinese with English abstract).
- Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, *et al.* 2014. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence[J]. *Lithos*, 190~191: 279~291.
- Zhai Degao, Liu Jiajun, Wang Jianping, *et al.* 2011. The evolution of ore-forming fluids in skarn deposits: The proof from LA-ICP-MS analyses on garnet zonation[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(S1): 529~531 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Yusheng. 1983. Some problems in the study of skarn deposits[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2(1): 46~54 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongrui, Hou Zengqian and Yang Zhiming. 2010. Metallogenesis and geodynamics of Tethyan metallogenic domain: A review [J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 113~133 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liansheng and Zhong Dalai. 1996. The red river strike-slip shear zone and Cenozoic tectonics of East Asia continent[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 31(4): 327~341 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Tao, Zhang Dehui, Yang Bing, *et al.* 2015. Re-Os dating of molybdenite from the Jiangligou porphyry-skarn Cu-W-Mo deposit in Tongren, Qinghai Province and its metallogenic significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(2): 355~364 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuquan, Xie Yingwen, Qiu Huaning, *et al.* 1998. Shoshonitic se-

- ries: Geochemical characteristics of elements for ore-bearing porphyry from Yulong copper ore belt in eastern Tibet[J]. *Earth Science*, 7(6): 14~18(in Chinese with English abstract).
- Zhao Bin, Li Tongjin and Li Zhaoping. 1983. Experimental study of physico-chemical conditions of the formation of skarns[J]. *Geochimica*, 12(3): 256~267(in Chinese with English abstract).
- Zhao Bo, Zhang Dehui, Shi Chenglong, *et al.* 2014. Rethinking of the metallogenic specialization and ore-bearing potential of redox-related granitoid[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(5): 955~964 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yanggang. 2016. Geochemistry and Petrogenesis of the Cenozoic Alkali-rich Porphyry in Yaoan Area, Yunnan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, Beijing(in Chinese with English abstract).
- Zheng Zhen, Du Yangsong, Cao Yi, *et al.* 2012. The composition characteristics and origin of garnets in the Dongguashan skarn copper deposit, Anhui[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(2): 235~242(in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhenhua, Liu Hongwei, Chang Guoxiong, *et al.* 2011. Mineralogical characteristics of skarns in the Huanggang Sn-Fe deposit of Inner Mongolia and their metallogenic indicating significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 97~112 (in Chinese with English abstract).
- Zou X, Qin K, Han X, *et al.* 2019. Insight into zircon REE oxy-barometers: A lattice strain model perspective[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 506: 87~96.
- ### 附中文参考文献
- 毕献武, 胡瑞忠, 叶造军, 等. 1999. A型花岗岩类与铜成矿关系研究——以马厂箐铜矿为例[J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 29(6): 489~495.
- 常丽华, 陈曼云, 金巍, 等. 2006. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 1~258.
- 邓军, 侯增谦, 莫宣学, 等. 2010. 三江特提斯复合造山与成矿作用[J]. *矿床地质*, 29(1): 37~42.
- 邓军, 王庆飞, 陈福川, 等. 2020. 再论三江特提斯复合成矿系统[J]. *地学前缘*, 27(2): 106~136.
- 邓军, 王庆飞, 李龚健. 2016. 复合造山和复合成矿系统: 三江特提斯例析[J]. *岩石学报*, 32(8): 2 225~2 247.
- 邓军, 杨立强, 王长明. 2011. 三江特提斯复合造山与成矿作用研究进展[J]. *岩石学报*, 27(9): 2 501~2 509.
- 杜斌. 2020. 三江特提斯造山带岩石圈物质结构及其对斑岩成矿约束[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 高雪, 邓军, 孟健寅, 等. 2014. 滇西红牛砭卡岩型铜矿床石榴石特征[J]. *岩石学报*, 30(9): 2 695~2 708.
- 郭虎. 2021. 俯冲流体/熔体交代的地幔楔对斑岩型矿床的启示意义[D]. 北京: 北京大学.
- 郭晓东, 葛良胜, 王梁, 等. 2012. 云南马厂箐岩体中深源包体特征及其锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄[J]. *岩石学报*, 28(5): 1 413~1 424.
- 郭晓东, 侯增谦, 陈祥, 等. 2009. 云南马厂箐富碱斑岩埃达克岩性质的厘定及其成矿意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(4): 375~386.
- 侯增谦, 潘桂棠, 王安建, 等. 2006a. 青藏高原碰撞造山带: II. 晚碰撞转换成矿作用[J]. *矿床地质*, 25(5): 521~543.
- 侯增谦, 曲晓明, 杨竹森, 等. 2006b. 青藏高原碰撞造山带: III. 后碰撞伸展成矿作用[J]. *矿床地质*, 25(6): 629~651.
- 侯增谦, 杨竹森, 徐文艺, 等. 2006c. 青藏高原碰撞造山带: I. 主碰撞造山成矿作用[J]. *矿床地质*, 25(4): 337~358.
- 胡瑞忠, 毕献武, Turner G, 等. 1997. 马厂箐铜矿床黄铁矿流体包裹体 He-Ar 同位素体系[J]. *中国科学(D辑: 地球科学)* 27(6): 503~508.
- 姜华, 邹国富, 和晓南. 2013. 九顶山铜钼多金属矿区岩浆侵入期和成矿作用[J]. *金属矿山*, 442(4): 97~100, 105.
- 姜耀辉, 蒋少涌, 凌洪飞, 等. 2006. 陆-陆碰撞造山环境下含铜斑岩岩石成因——以藏东玉龙斑岩铜矿带为例[J]. *岩石学报*, 22(3): 697~706.
- 李勇, 莫宣学, 喻学惠, 等. 2011. 金沙江—哀牢山断裂带几个富碱斑岩体的锆石 U-Pb 定年及地质意义[J]. *现代地质*, 25(2): 189~200.
- 栾燕, 宋谢炎, 郑文勤, 等. 2013. 红格层状岩体角闪石和黑云母对温压及氧逸度条件的估算[J]. *矿物学报*, 33(S2): 119.
- 孟中能, 高柱, 向贤礼, 等. 2019. 哈播富碱侵入岩体接触带金矿床成矿流体演化特征[J]. *矿物学报*, 39(5): 507~519.
- 沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(5): 495~500.
- 宋雨春. 2006. 成矿元素分带理论在辽西找矿的应用[J]. *有色矿冶*, 22(2): 1~3.
- 唐晓倩, 王国芝, 秦志鹏, 等. 2012. 西藏甲玛铜多金属矿石榴石矿物学特征及成因意义[J]. *地球学报*, 33(4): 633~640.
- 王冬冬. 2013. 九顶山铜钼多金属矿区控岩控矿构造及成矿预测研究[D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 王徽枢. 2015. 实用宝石学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1~830.
- 王长明, 邓军, 张寿庭, 等. 2006. 河南南泥湖 Mo-W-Cu-Pb-Zn-Ag-

- Au 成矿区内生成矿系统[J]. 地质科技情报, 25(6): 47~52.
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. 科学通报, 49(45): 1 554~1 569.
- 肖波, 秦克章, 李光明, 等. 2011. 冈底斯驱龙斑岩铜-钼矿区外围矽卡岩型铜矿的分布、特征及深部找矿意义[J]. 地质与勘探, 47(1): 43~53.
- 辛洪波, 曲晓明. 2008. 西藏冈底斯斑岩铜矿带含矿岩体的相对氧化状态: 来自锆石 Ce(IV)/Ce(III) 比值的约束[J]. 矿物学报, 28(2): 152~160.
- 徐文刚, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 2011. 氧化性和还原性斑岩型矿床流体成矿特征分析[J]. 地学前缘, 18(5): 103~120.
- 姚晓峰, 叶天竺, 唐菊兴, 等. 2014. 西藏甲玛矿床硅钙界面对矽卡岩成岩及多金属成矿的影响[J]. 中国地质, 41(5): 1 577~1 593.
- 姚远, 陈骏, 陆建军, 等. 2013. 华南三类含钨锡矽卡岩中石榴石的成分、微量元素及红外光谱[J]. 矿物学报, 33(3): 315~328.
- 应立娟, 唐菊兴, 王登红, 等. 2012. 西藏甲玛超大型铜矿石榴石特征及成因意义[J]. 地质学报, 86(11): 1 735~1 747.
- 俞广钧. 1988. 马厂箐金矿床成矿地质条件及其成因探讨[J]. 昆明工学院学报, 13(1): 1~10.
- 俞一凡, 费光春, 李佑国, 等. 2016. 云南中甸岛弧烂泥塘斑岩铜矿床岩体氧逸度特征及成矿意义[J]. 矿物岩石, 36(1): 28~36.
- 翟德高, 刘家军, 王建平, 等. 2011. 夕卡岩矿床成矿热液演化: 来自石榴石韵律环带 LA-ICP-MS 的证据[J]. 矿物学报, 31(S1): 529~531.
- 翟裕生. 1983. 矽卡岩矿床研究的若干问题[J]. 地质科技情报, 2(1): 46~54.
- 张洪瑞, 侯增谦, 杨志明. 2010. 特提斯成矿域主要金属矿床类型与成矿过程[J]. 矿床地质, 29(1): 113~133.
- 张连生, 钟大赉. 1996. 从红河剪切带走滑运动看东亚大陆新生代构造[J]. 地质科学, 31(4): 327~341.
- 张涛, 张德会, 杨兵, 等. 2015. 青海同仁县江里沟斑岩-矽卡岩型铜钨钼矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其成矿意义[J]. 地质学报, 89(2): 355~364.
- 张玉泉, 谢雯雯, 邱华宁, 等. 1998. 钾玄岩系列: 藏东玉龙铜矿带含矿斑岩元素地球化学特征[J]. 地球科学, 7(6): 14~18.
- 赵斌, 李统锦, 李昭平. 1983. 夕卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. 地球化学, 12(3): 256~267.
- 赵博, 张德会, 石成龙, 等. 2014. 对与氧逸度有关的花岗岩类成矿专属性-含矿性问题的再思考[J]. 岩石矿物学杂志, 33(5): 955~964.
- 赵阳刚. 2016. 云南姚安新生代富碱斑岩的地球化学与成因[D]. 北京: 中国地质大学.
- 郑震, 杜杨松, 曹毅, 等. 2012. 安徽冬瓜山矽卡岩铜矿石榴石成分特征及其成因探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 31(2): 235~242.
- 周振华, 刘宏伟, 常幅雄, 等. 2011. 内蒙古黄岗锡铁矿床夕卡岩矿物学特征及其成矿指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 30(1): 97~112.