

滇西北铜厂沟夕卡岩-斑岩型 Mo-Cu 矿床成矿岩体的高氧逸度特征及区内斑岩矿床成矿元素组合差异控制因素分析

李凯旋^{1,2}, 梁华英^{1*}, 黄文婷¹, 张健^{1,2}, 陈喜连^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 滇西北铜厂沟夕卡岩-斑岩型 Mo-Cu 矿床位于特提斯构造域的东部, 成矿岩体为晚白垩世花岗闪长斑岩, 矿化和岩体紧密共生, 主要为夕卡岩型和斑岩型矿化。分析了花岗闪长斑岩中锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 、 Eu_N/Eu_N^* 比值、岩体氧化物共生组合及岩体 Sr-Nd 同位素组成。铜厂沟花岗闪长斑岩中锆石具高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值 (250~1415) 和高的 Eu_N/Eu_N^* 比值 (0.61~0.75), 与智利北部以及中国的玉龙、德兴斑岩型矿床的基本一致, 显示高氧化性特征; 岩体发育赤铁矿-磁铁矿组合及据锆石微量元素组成计算岩浆 lgf_{O_2} 值在 -2.8~ -20.0 之间, 也表明岩浆具高氧化特征, 岩浆中的硫主要为氧化硫。岩浆中氧化硫主要通过和岩浆中的 Fe^{2+} 反应, 形成磁铁矿, 使氧化硫还原, 为硫化物沉淀析出提供还原硫。岩体全岩初始 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 比值在 0.706881~0.706970 之间, $\epsilon_{Nd}(t)$ 值在 -5.0~ -5.5 之间, 两阶段模式年龄 t_{DM2} 范围在 1297~1337 Ma 之间, 表明其主要为古老下地壳部分熔融形成的, 并混有少量幔源组分。滇西北地区发育斑岩 Cu-Mo(Mo-Cu)、Cu-Au-Mo 及 Cu-Au 矿床, 不同元素组合斑岩矿床成矿岩体岩浆都具高氧化特征, 但矿床成矿元素从 Cu-Mo → Cu-Au-Mo → Cu-Au, 矿化岩体的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 范围从 0.7076~0.7101 逐渐减少到 0.7053~0.7059, $\epsilon_{Nd}(t)$ 值范围从 -5.9~ -6.1 逐渐增加到 -2.2~ -3.8, 显示幔源物质增加或地壳物质减少。这表明区内斑岩-夕卡岩型矿床成矿元素组合受源区控制, 斑岩铜金矿床岩浆源区含较多幔源物质, 斑岩铜钼矿床岩浆源区含较多壳源物质。

关键词: 铜厂沟斑岩矿床; 锆石微量元素; 高氧化岩浆; 斑岩源区与矿床元素组合; 滇西北

中图分类号: P595; P588.121; P597.3 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2019)02-0101-13
DOI: 10.19700/j.0379-1726.2019.02.001

Highly oxidized characteristics of Tongchanggou porphyry associated with skarn-porphyry Mo-Cu mineralization and key factors controlling the elemental association of porphyry deposits in northwestern Yunnan Province

LI Kai-xuan^{1,2}, LIANG Hua-ying^{1*}, HUANG Wen-ting¹, ZHANG Jian^{1,2} and CHEN Xi-lian^{1,2}

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The Tongchanggou skarn-porphyry Mo-Cu deposit occurs in the eastern Tethyan tectonic domain in the northwestern Yunnan province. Mineralization associated with the granodiorite porphyry can be classified as veinlet-to-disseminated mineralization hosted in porphyritic and skarn mineralization. Skarn mineralization consists of the primary orebodies. Our work analyzed zircon trace element composition, iron oxide mineral assemblage, and whole rock Sr-Nd isotopic composition to show highly oxidized features and sources of melts as well as factors controlling the development of porphyry deposits of different elementals associations. The

收稿日期(Received): 2018-04-23; 改回日期(Revised): 2018-06-08; 接受日期(Accepted): 2018-06-19
基金项目: 国家自然科学基金(41772065, 44121062); 国家重点基础研究发展计划(2015CB452602)
作者简介: 李凯旋(1988-), 男, 博士研究生, 矿物、岩石、矿床学专业。E-mail: 891178582@qq.com
* 通讯作者(Corresponding author): LIANG Hua-ying, E-mail: lianghy@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290107

Tongchanggou porphyry has high Ce^{4+}/Ce^{3+} (250–1415) and Eu_N/Eu_N^* values (0.61–0.75) similar to those of the Chile giant porphyry deposit and the Yulong and Dexing porphyry deposits, suggesting that the melts of Tongchanggou porphyry are characterized by high oxygen fugacity. The iron oxide assemblage of magnetite and hematite found in the porphyry and calculated $\log(fO_2)$ values of the melts ranges from -2.8 to -20.0 , in the area between FMQ + 2 and HM, providing more strong evidence that the melts of the Tongchanggou porphyry are highly oxidized. Sulfur in the melts exists mainly as sulfate. Given that magnetite is commonly found in the porphyry, it is suggested that the formation of magnetite could have resulted in the reduction of sulfate to sulfur, providing sufficient sulfur to form sulfides for the porphyritic ore-forming system. The Tongchanggou porphyry has initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ values of 0.706881–0.706970 and $\epsilon_{Nd}(t)$ values of -5.0 – -5.5 with two model ages of 1297–1337 Ma, suggesting that it originated from partial melting of Proterozoic basement with minor contribution from mantle sources. Porphyry-Cu-Au, Cu-Au-Mo, and Cu-Mo or Mo-Cu deposits are found in northwestern Yunnan province. Initial $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ ratios increase from 0.7053–0.7059 to 0.7076–0.7101 from porphyry-Cu-Au to Cu-Au-Mo and to Cu-Mo or Mo-Cu deposits, while the $\epsilon_{Nd}(t)$ values decrease from -2.2 – -3.8 to -5.9 – -6.1 accordingly, suggesting their mantle source material decreases from porphyry-Cu-Au to Cu-Au-Mo and to Cu-Mo or Mo-Cu deposits. Porphyry-Cu-Au deposits were derived from sources with more mantle contribution than those of the porphyry-Cu-Mo or Mo-Cu deposits. Source differences are the key factors resulting in porphyry deposits with different element associations in the area.

Key words: Tongchanggou porphyry deposit; zircon trace element composition; highly oxidized magma; porphyry sources and related elemental association; northwestern Yunnan Province

0 引言

斑岩型矿床约占有世界 Mo 储量的 95%，Cu 储量的 80%，一直以来是矿床学家的研究重点^[1–3]。目前多数学者认为斑岩矿床成矿岩浆具有较高的氧逸度^[4–7]。但是，仍有一些研究认为斑岩矿化与还原性岩浆有关^[8–10]。滇西北铜厂沟夕卡岩-斑岩型 Mo-Cu 矿床为近年来在扬子地台西缘新发现的大型铜矿床，引起广泛关注。研究表明，铜厂沟成矿岩体为花岗闪长斑岩，属高钾钙碱性系列，轻、重稀土元素分异明显，富集大离子亲石元素，亏损高场强元素；锆石 U-Pb 以及辉钼矿 Re-Os 年代学研究表明矿床形成于晚白垩世^[11–13]。Sr-Nd 及 Pb 同位素数据表明岩浆起源于下地壳，可能有幔元组分的加入^[14–16]。综合年代学的与岩体地球化学数据，铜厂沟岩体形成于碰撞后伸展的构造背景下，岩浆的起源归因于地幔上涌引起的下地壳部分熔融^[16–19]。从以往研究成果不难看出，前人对铜厂沟的工作开展主要集中在年代学、地球化学以及构造背景分析方面，制约斑岩成矿的关键因素——岩浆氧化性质了解较少；此外，扬子地台西缘义敦岛弧一带既发育印支期斑岩型 Cu-Au(±Mo)矿床，也发育晚燕山期夕卡岩型-斑岩型 Cu-Mo 或 Mo-Cu 矿床^[15,19]。目前对同一地区发

育不同元素组合矿床的主要控制因素探讨不多。本文分析铜厂沟成矿岩体氧化物组合、锆石微量元素组成及全岩 Sr-Nd 同位素组成；探讨成矿岩体岩浆氧化性、岩浆中硫的氧化还原过程、岩浆源区及滇西北地区具有不同元素组合的斑岩型矿床的控制因素。

1 地质背景

1.1 区域地质背景

滇西北位于“三江”(怒江、澜沧江、金沙江)成矿带的北段，大地构造上属于特提斯-喜马拉雅巨型构造域的东部(图 1a)。该区经历古特提斯大洋打开、微陆块裂离、洋壳俯冲、岛弧发展演化、陆陆碰撞以及之后的陆内伸展等构造发展过程^[20,22–25]。其构造单元自西向东依次为中咱地块、义敦岛弧带、甘孜-理塘结合带、扬子陆块区(图 1b)；它们在晚三叠系随着各洋盆的闭合拼接为统一的大陆^[20,22,23]，之后便进入陆内演化阶段。

铜厂沟斑岩型铜钼矿床位于扬子陆块与义敦岛弧之间的甘孜-理塘结合带中(图 1c)，南部是扬子陆块西缘坳陷带，北侧为义敦岛弧(由于南北俯冲的差异，义敦岛弧南端也被称为中甸弧^[20,25,26])，之间以深大断裂为界。中甸弧主要出露二叠系上统、三叠系下统地层，总体为一套由砂板岩夹灰岩、英安岩、

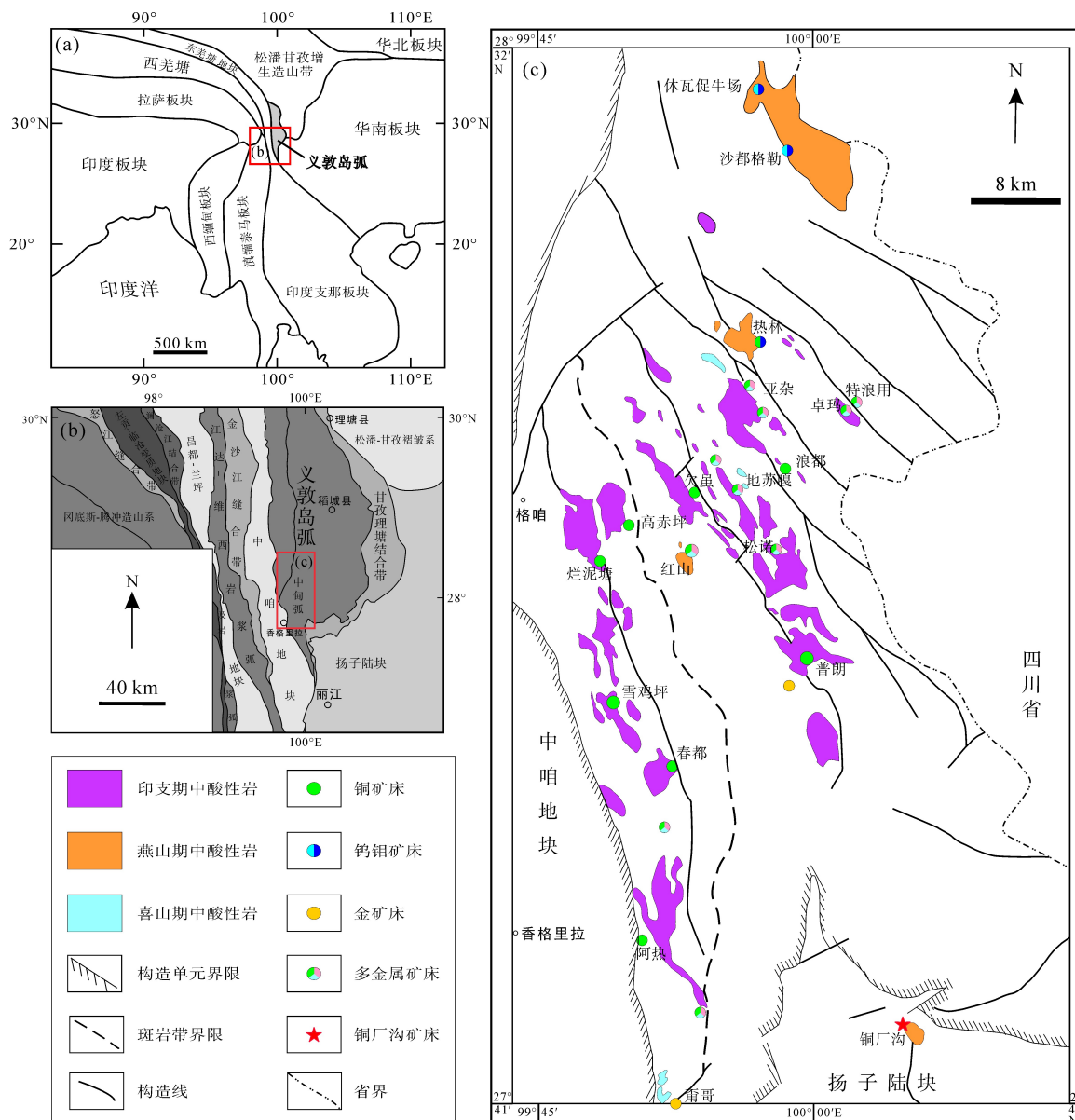


图 1 铜厂沟区域地质图

Fig.1 Tectonic map of the Tongchanggou area

(a) 大地构造图, 改自文献[20]; (b) “三江”构造图, 改自文献[21]; (c) 滇西北构造图, 改自文献[16]

(a) Tectonic map, modified from ref. [20]; (b) tectonic map of three rivers, modified from ref. [21]; (c) tectonic map of northwest Yunnan, modified from ref. [16]

安山岩-安山质玄武岩组成的碎屑岩-火山岩建造。甘孜-理塘结合带及扬子陆块西缘坳陷带出露地层主要为二叠系峨眉山玄武岩、二叠系上统、三叠系地层, 岩性以玄武岩、碳酸盐岩为主, 夹少量砂、泥岩。区域内经历了印支、燕山、喜马拉雅等多旋回的构造运动, 其中喜马拉雅运动使盖层发生褶皱, 并奠定了现今的构造轮廓。除了深大断裂外, 断裂、褶皱发育, 断裂以北西向为主, 东北向次之; 褶皱形态有长圆形褶曲以及开阔向斜和紧闭背斜的隔挡式褶皱均发育, 中以长圆形褶曲为主。区内岩浆作用强烈, 主要有印支期、燕山期、喜马拉雅期。印支

期除广泛发育中基性火山岩外, 中酸性侵入岩也较为发育, 主要为石英闪长玢岩和石英二长斑岩等。燕山期主要为酸性岩浆活动, 发育花岗闪长斑岩和二长花岗斑岩。喜马拉雅期以碱性岩、中酸性浆活动为主, 发育英安斑岩、正长斑岩等。燕山期和喜马拉雅期岩体出露面积均较小。

区内矿床主要为斑岩型、斑岩-夕卡岩型矿床(图 1c), 它们与印支期洋壳俯冲和晚燕山期陆陆碰撞有关。与俯冲作用有关的斑岩型矿床主要分布于中甸弧^[20,25,26], 多具 Cu-Au 或 Cu-Au-Mo 元素组合, 主要矿床有雪鸡坪 Cu-Au 矿床、普朗 Cu-Au-Mo 矿

床等。晚燕山期碰撞有关斑岩-夕卡岩型矿床主要分布于中甸弧及邻区的扬子地台坳陷带中,形成于陆陆碰撞产生的陆内伸展环境^[19,20,27],多具 Cu-Mo 或 Mo(Cu)成矿元素组合,主要矿床有红山斑岩-夕卡岩型 Cu-Mo 多金属矿床和铜厂沟夕卡岩-斑岩型 Mo(Cu)矿床。

1.2 矿床地质特征

铜厂沟夕卡岩-斑岩矿床位于扬子地台西缘的中生代地台边缘坳陷带中,北侧和西侧紧邻中甸弧,南部和东部为扬子地台西部边缘坳陷带的一部分(图 1c)。矿区出露地层有上二叠统黑泥哨组(P₂h)和中三叠统北衙组(T₂b, 图 2)。黑泥哨组主要为灰绿色、深灰色玄武岩夹沼泽相沉积;北衙组一段(T₂b¹)为薄到中厚层状灰岩,夹薄层泥灰岩、白云质灰岩;北衙组二段(T₂b²)为白云质灰岩,夹薄层灰岩、泥灰岩。矿区构造发育,中部为一轴向近南北向的背斜,核部为黑泥哨组玄武岩,两翼为北衙组灰岩^[16]。沿背斜轴向发育两条主干断裂 F₁ 和 F₂, 主干断裂两侧又发育多条近东西向、北西向次级断裂。矿区出露岩浆岩主要为上二叠统的黑泥哨组玄武岩和晚白垩世的花岗闪长斑岩以及一些次要的辉绿岩脉。

花岗闪长斑岩沿 F₁ 次级断裂侵入到中三叠统北衙组(T₂b¹)灰岩和二叠统黑泥哨组(P₂h)玄武岩的接触部位,在地表呈小岩株形式产出。花岗闪长斑岩为浅肉红色,似斑状结构,块状构造(图 3a 和 3c),

斑晶主要为石英、斜长石、钾长石以及少量黑云母和角闪石,基质为细粒到隐晶质的石英、长石,副矿物常见磁铁矿、赤铁矿、磷灰石、榍石、锆石。石英斑晶具有溶蚀边结构(图 3c),显示早期结晶的斑晶特性,斜长石、钾长石斑晶多发生绢云母化或泥化(图 3e),岩体发育绿帘石化(图 3f)。

花岗闪长斑岩和矿化关系密切。铜厂沟矿床主要有两类矿化:一为产于花岗闪长斑岩中细脉状矿化,另一为夕卡岩矿化。前者仅形成铜钼异常,规模小,未构成工业矿体;后者规模大,为矿床主要矿化类型及开采对象。夕卡岩型矿化主要发育于北衙组灰岩与玄武岩接触带夕卡岩及灰岩中的夕卡岩中。目前圈出 Kt1 和 Kt2 两条矿体(图 2)。Kt1 矿体产于岩体上部黑泥哨组玄武岩与北衙组灰岩接触带的夕卡岩中,长约 680 m,斜深 640 m,呈似层状,总体向北西陡倾,倾角在 50°~84°之间,走向 35°;矿体厚度在 0.91~33.83 m 之间,平均 4.69 m。该矿体铜钼共生,铜和钼具明显垂直分带,浅部以铜为主,往下逐渐过度至铜钼共生,深部则钼为主。矿体中铜的品位在 0.11%~7.32%之间,平均为 1.45%;钼品位在 0.03%~1.29%之间,平均为 0.17%。Kt2 产于夕卡岩化灰岩中,长 460 m,垂深 98 m,呈似层状,总体向北西陡倾,倾角 45°~79°之间。该矿体主要为钼矿化,仅局部具弱的铜矿化,厚度在 1.01~19.07 m 之间,平均为 7.18 m;钼品位在 0.04%~0.59%之间,平均 0.17%^[12,16]。Kt1 具有铜矿化,而 Kt2 和斑岩体

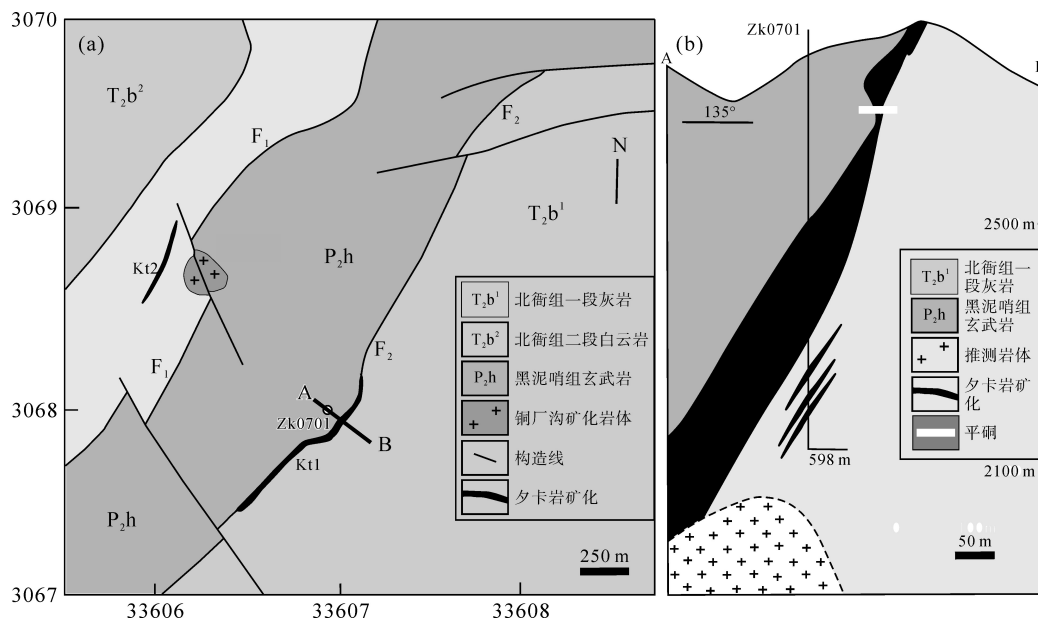


图 2 铜厂沟斑岩型 Mo-Cu 矿床矿区地质图(a)及勘探线 A-B 剖面图(b) (据文献[17]修改)

Fig.2 Geological map of the Tongchanggou porphyry Mo-Cu deposit (modified from ref. [17])

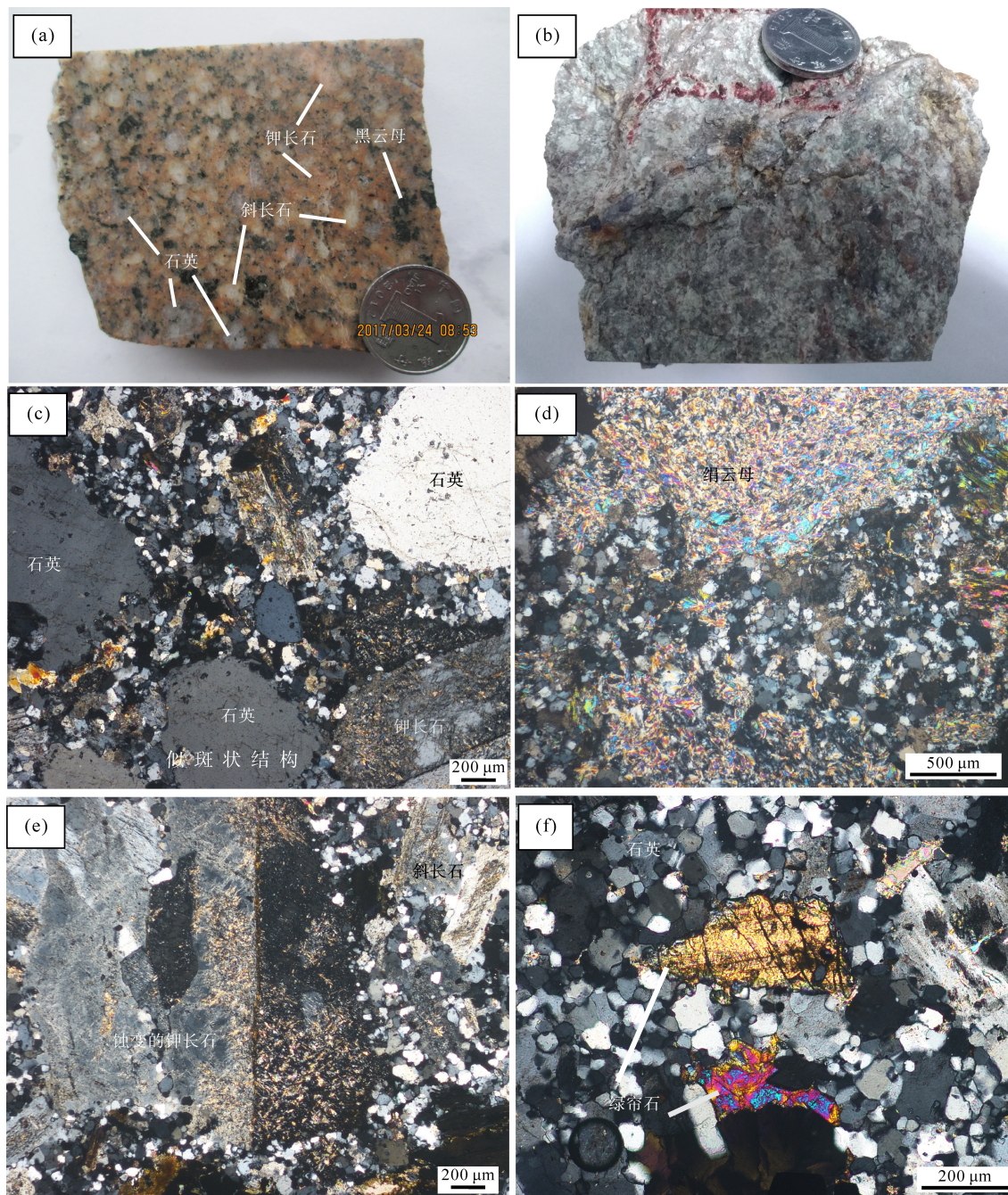


图 3 花岗闪长斑岩及其显微特征

Fig.3 Photographs showing granodiorite-porphry and its micro-features

(a) 花岗闪长斑岩; (b) 绢英岩化斑岩; (c) 花岗闪长斑岩正交偏光镜下特征; (d) 绢英岩化正交偏光镜下特征;

(e) 钾长石斑晶绢云母化; (f) 绿帘石化

(a) Granodiorite-porphry; (b) phyllic porphyry; (c) micro characteristics of granodiorite-porphry under polarizing microscope;

(d) micro characteristics of phyllic porphyry; (e) altered potassium feldspar; (f) epidotization

只有钼矿化, 原因可能在于铜与钼沉淀条件的差异而引起的矿化分带性^[1]。矿体中的矿石以块状、浸染状和条带状构造为主。矿石结构从中粒到微粒结构, 从自形到他形结构都有出现。铜厂沟矿床矿石矿物主要为辉钼矿、黄铜矿、黄铁矿和磁铁矿, 脉石矿物有石英、钾长石、白云母、方解石以及各

类夕卡岩矿物。矿化花岗闪长斑岩蚀变规模小, 主要为钾化、绢英岩化(图 3b 和 3d)、硅化和绿帘石化; 钾化主要沿矿化的石英细脉边缘分布, 向外转变为绢英岩化和绿帘石化。夕卡岩中的矿化可分为 3 个阶段: (1) 进化夕卡岩阶段, 主要矿物为石榴子石、透辉石和透闪石; (2) 退化夕卡岩阶段, 主要矿物为

透闪石、绿帘石、绿泥石、黄铜矿、辉钼矿、黄铁矿和石英；(3) 石英硫化物阶段，主要矿物为黄铜矿、辉钼矿、黄铁矿和石英^[17]。

2 样品处理及分析方法

本研究用于挑选锆石的样品为新鲜花岗闪长斑岩，仅长石有微弱的蚀变(图 3a, 3c 和 3e)，采自探矿坑道。首先将大约 1 kg 的块状花岗闪长斑岩机械破碎到粒径小于 0.25 mm (60 目以下)，再经过筛、淘洗、磁选和重液分选得到重矿物，最后在双目镜在挑选出锆石颗粒。选择晶形较好的锆石装入环氧树脂中，然后抛光，之后在偏光显微镜及阴极发光(CL)下观察，选出晶形较好、环带清晰、未包裹其他矿物的锆石晶体进行 LA-ICP-MS 测试。

锆石微量元素的 LA-ICP-MS 分析在合肥工业大学资源与环境工程学院进行。实验中所用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)为 Agilent 7500a，激光剥蚀器为发射 80 mJ, 6 Hz 激光的 ArF 准分子激光仪，剥蚀束斑直径为 32 μm ，剥蚀气溶胶由 He 气运载到质谱仪中进行分析。锆石微量元素的校正使用标准样品 NIST 610，数据处理应用软件为 ICPMSDataCal^[28]。

全岩 Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量及 Sr-Nd 同位素组成的测试在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量的测试仪器为 PerkinElmer Elan 9000 型等离子

质谱仪(ICP-MS)，分析精度优于 5%，详细的分析过程参见文献[29]。Sr-Nd 同位素分析仪器为 Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)。测试过程中 Sr 和 Nd 的质量分馏分别用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ 、 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ 进行校正；标样 NIST SRM 987 和 Shin Etsu JNdi-1 的测试值分别为 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710240 \pm 0.000007$ (2σ)和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512093 \pm 0.000005$ (2σ)。详细的分析方法及步骤参见文献[30]。

3 分析结果

分析锆石的 CL 图及激光剥蚀位置见图 4。锆石 CL 显示清晰的岩浆震荡环带，指示岩浆锆石的特征。锆石 Th/U 比值在 0.37~0.55 之间(表 1)，也指示岩浆锆石的特征。铜厂沟花岗岩中的锆石 $\text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$ 值在 0.61~0.75 之间，平均值为 0.69。据 Ballard *et al.*^[31]所使用的计算方法，获得锆石中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的比值在 250~1415 之间，平均值为 658。

应用锆石钛含量地质温度计^[32]获得锆石结晶时的岩浆温度范围在 661.5~801.5 $^\circ\text{C}$ 之间，平均值为 691.7 $^\circ\text{C}$ ；计算公式为： $\lg \text{Ti}(\mu\text{g}/\text{g}) = 5.711 - 4800/T(\text{K}) - \lg a_{\text{SiO}_2} + \lg a_{\text{TiO}_2}$ ，由于在铜厂沟花岗闪长斑岩中，石英作为独立的矿物相出现在，而未发现 Ti 的单矿物，温度计算时 SiO_2 的活动性系数取值 1， TiO_2 的活动性系数取值 0.6^[32-33]。



图 4 锆石 CL 图及剥蚀位置

Fig.4 Cathodoluminescence images of analyzed zircons and ablation locations

表 1 铜厂沟花岗闪长斑岩锆石微量元素数据(μg/g)

Table 1 Trace element data (μg/g) of zircons from the Tongchangou granodiorite-porphyry

样号	TCG7-1	TCG7-2	TCG7-4	TCG7-5	TCG7-6	TCG7-7	TCG7-8	TCG7-10	TCG7-11	TCG7-12	TCG7-13	TCG7-14	TCG7-17	TCG7-18	TCG7-19	TCG7-22	TCG7-3	TCG7-9	TCG7-20	TCG7-23
Ti	3.00	2.54	1.93	3.13	3.58	3.58	2.80	1.89	2.58	2.12	1.94	2.87	2.21	2.55	2.69	2.50	2.42	2.71	1.98	3.13
Zr	887452	866796	872730	882563	876735	885513	888543	888311	885104	908992	901180	911344	911398	930492	915813	947175	861553	896608	896446	927850
U	837.9	1006.9	898.1	898.9	983.3	997.5	1182.3	883.5	1025.1	1017.5	951.8	973.5	750.3	938.1	1087.7	790.6	900.1	927.4	809.9	1182.5
Th	412.5	461.1	383.3	341.4	459.5	540.1	640.3	403.6	467.6	558.5	474.4	513.3	281.1	386.7	577.7	309.0	354.2	434.7	320.2	657.0
Th/U	0.49	0.46	0.43	0.38	0.47	0.54	0.54	0.46	0.46	0.55	0.50	0.53	0.37	0.41	0.53	0.39	0.39	0.47	0.40	0.56
La	0.0117	0.0015	0.0064	0.0047	0.0638	0.0691	0.0497	0.0001	0.0277	0.0224	0.0021	0.0250	0.0005	0.0004	0.0268	0.0019	0.2687	1.1895	0.1322	0.9335
Ce	29.26	23.99	23.09	26.28	30.61	42.60	34.34	24.28	25.39	31.34	21.74	33.44	17.26	31.26	28.17	23.27	30.81	37.41	21.74	33.97
Pr	0.040	0.045	0.031	0.039	0.062	0.104	0.069	0.037	0.055	0.065	0.035	0.058	0.020	0.036	0.050	0.031	0.097	0.377	0.05	0.27
Nd	0.72	0.65	0.56	0.57	0.78	1.38	1.30	0.79	0.78	1.22	0.74	1.08	0.37	0.83	0.81	0.64	1.06	2.09	0.75	1.75
Sm	1.88	1.36	1.40	1.50	2.17	2.76	2.45	1.67	1.95	2.33	1.48	2.11	0.85	1.63	1.98	1.67	2.18	2.30	1.32	2.90
Eu	1.01	0.66	0.81	0.86	1.23	1.35	1.54	0.90	1.11	1.16	0.87	1.15	0.54	1.01	1.27	1.04	1.21	1.19	0.67	1.33
Gd	12.13	8.08	9.06	9.27	12.86	15.31	15.99	8.30	11.64	13.05	8.50	13.48	6.41	12.56	13.16	12.07	13.09	13.65	8.69	15.78
Tb	4.18	2.98	3.04	3.41	4.36	5.15	5.31	3.06	4.12	4.17	2.81	4.34	2.25	4.27	4.40	4.40	4.56	4.59	2.93	4.86
Dy	49.3	35.1	38.9	44.3	54.2	63.1	61.4	39.6	48.5	48.3	33.5	51.9	29.6	56.4	53.1	53.8	60.5	57.1	38.1	57.9
Ho	19.8	14.6	15.4	19.0	20.5	24.5	23.4	15.6	19.3	19.2	13.6	20.6	12.6	24.0	20.1	21.9	24.0	23.0	16.1	22.7
Er	96.9	72.0	73.9	99.2	100.4	118.9	107.2	77.6	94.6	91.5	65.7	99.6	64.3	124.2	96.6	108.1	114.3	113.8	85.8	108.0
Tm	22.8	18.0	17.8	24.8	24.1	28.8	24.3	18.3	22.1	21.0	15.7	23.1	16.0	30.2	21.8	25.5	28.5	27.0	21.0	24.2
Yb	243.4	201.6	188.2	277.4	248.9	298.9	242.2	203.7	238.7	223.8	165.5	248.0	177.2	335.0	223.2	269.4	309.7	290.2	235.7	246.7
Lu	56.3	45.4	42.2	63.2	55.7	67.4	52.9	48.2	56.0	51.2	38.6	55.9	43.0	80.6	49.0	60.9	66.2	67.8	58.1	56.2
ΣREE	537.8	424.5	414.3	569.9	555.9	670.5	572.4	442.1	524.2	508.3	368.9	554.8	370.4	702.1	513.7	582.7	656.5	641.7	491.0	577.4
Eu _N /Eu _N *	0.64	0.61	0.70	0.71	0.71	0.64	0.75	0.74	0.71	0.64	0.75	0.66	0.70	0.68	0.76	0.70	0.70	0.74	0.60	0.60
Ce _N /Ce _N *	317.8	679.4	384.0	452.6	114.0	117.6	137.8	2851.9	151.9	192.1	594.8	204.9	1306.6	1827.9	180.2	703.6	44.8	2851.9	61.6	15.9
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	642.8	818.3	685.6	1027.1	497.4	526.3	413.3	584.4	519.8	414.2	535.8	582.2	1415.1	1294.0	478.1	690.1	464.4	525.8	800.2	250.3
t (°C)	699.6	685.8	663.3	703.3	715.1	715.1	693.9	661.5	687.0	671.0	663.8	695.8	674.0	685.9	690.6	684.4	801.5	661.5	690.6	690.6
lgf _{O2}	-8.9	-6.8	-10.2	-7.3	-11.9	-11.8	-12.3	-2.8	-12.4	-12.4	-8.6	-10.7	-5.0	-3.1	-11.5	-6.7	-11.2	-20.0	-15.3	-19.8

注: 计算中所用全岩微量元素数据来自文献[1], $Eu_N/Eu_N^* = Eu_N/((Sm_N * Gd_N)^{0.5})$, $Ce_N/Ce_N^* = Ce_N/((La_N * Pr_N)^{0.5})$

通过锆石中 Ce 的含量计算得出的氧逸度的 $\lg f_{O_2}$ 值在 $-2.8 \sim -20.0$ 之间, 平均为 -10.4 , 计算公式为: $\ln(Ce/Ce^*)_D = (0.1156 \pm 0.0050) \times \ln f_{O_2} + (13860 \pm 708) / T - (6.125 \pm 0.484)^{[34-35]}$, 式中: $(Ce/Ce^*)_D \approx (Ce/Ce^*)_{CHUR} = Ce_N/Ce_N^*$; T 为锆石结晶时岩浆的温度(K)。

铜厂沟 6 个花岗闪长斑岩样品的 Rb、Sr、Sm 和 Nd 含量及 Sr-Nd 同位素数据列于表 2。根据斑岩形成时代 $t = 87.4$ Ma 计算得到 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 比值的 变化范围为 $0.706881 \sim 0.706970$, $\epsilon_{Nd}(t)$ 值的变化范围为 $-5.0 \sim -5.5$, 两阶段模式年龄 t_{DM2} 变化范围为 $1297 \sim 1337$ Ma。

4 讨论

4.1 铜厂沟斑岩岩浆的氧逸度

岩浆中的 Ce 有 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 两种价态, 相对 Ce^{3+} , Ce^{4+} 与锆石晶格中的 Zr^{4+} 具有相近的离子半径和相同的价态, 因此岩浆中结晶的锆石相容 Ce^{4+} , 不相容 Ce^{3+} , 在球粒陨石标准化的稀土元素图解上一般表现为极强的 Ce 正异常。岩浆中的 Eu 也有 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 两种价态, 但相对于 Eu^{2+} , Eu^{3+} 与 Zr^{4+} 具有更相近的离子半径, 所以锆石更相容 Eu^{3+} , 在球粒陨石标准化的稀土元素图解上一般表现为 Eu 的负异常^[6,31,36]。当岩浆的氧逸度较高时, 岩浆具有较高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 、 Eu^{3+}/Eu^{2+} 值, 从其中结晶的锆石则会具有高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值和不明显的 Eu_N/Eu_N^* 异常^[31]。铜厂沟花岗闪长斑岩中锆石具高的 Ce^{4+}/Ce^{3+} (250~1415) 与高的 Eu_N/Eu_N^* 值 (0.61~0.75), 与智利北部超大型斑岩矿床 (Ce^{4+}/Ce^{3+} 范围为 40~2341, 平均值为 699; Eu_N/Eu_N^* 范围为 0.17~0.95, 平均为 0.45)、我国德兴超大型斑岩型矿床成矿岩体的值 (Ce^{4+}/Ce^{3+} 范围为 495~1922, Eu_N/Eu_N^* 范围为 0.51~0.82) 基本一致 (图 5)。这

表明铜厂沟斑岩岩浆具有较高的氧逸度。据锆石结晶温度及锆石中 Ce_N/Ce_N^* 值计算获得铜厂沟斑岩岩浆氧逸度值 $\lg f_{O_2}$ 范围在 $-2.8 \sim -20.0$ 之间, 在 $\lg f_{O_2}-t$ 图上主要分布在 HM 与 SSO (硫化物-氧化硫缓冲剂, 即 FMQ+2) 之间 (图 6), 仅个别分布在 HM 以上和 FMQ 以下, 也表明铜厂沟斑岩岩浆具有较高的氧逸度。

岩浆氧化性高低决定其形成岩体中铁矿物的组合, 高氧化斑岩矿床成矿岩体中常见磁铁矿-赤铁矿组合^[31,40,41]。我们在铜厂沟花岗闪长斑岩中发现了磁铁矿-赤铁矿组合 (图 7a 和 7b)。磁铁矿与赤铁矿为他形到半自形粒状结构, 周围不见其他热液脉或热液蚀变矿物, 仅斜长石或钾长石发生微弱的蚀变, 这些特征说明磁铁矿与赤铁矿为原生岩浆矿物。铜厂沟花岗闪长斑岩中发现磁铁矿-赤铁矿组合, 表明岩浆氧逸度达到 HM 缓冲组合^[4,6,42], 与锆石微量元素组成计算的结果基本一致, 进一步表明铜厂沟斑岩岩浆具高氧逸度的特征。

4.2 岩浆氧化硫与成矿还原硫的转换机制与硫化物沉淀析出

岩浆氧逸度的 $\lg f_{O_2}$ 值高于 FMQ+2 时, 岩浆中的 S 主要以 SO_4^{2-} 的形式存在^[43-45]。铜厂沟斑岩的氧逸度 $\lg f_{O_2}$ 的值主要分布在 FMQ+2 以上, 因此, 铜厂沟斑岩岩浆中的硫主要为氧化硫。铜厂沟矿床中矿石矿物主要为硫化物, 矿床中的硫主要为还原硫。那么, 岩浆中的氧化硫是如何还原成为矿床中的还原硫的? 岩浆成矿系统在岩浆成矿过程中主要还原剂有岩浆及矿物中的 Fe^{2+} 和岩浆上升过程中可能遇到的还原地层。铜厂沟岩体区域未见还原地层, 因此, 还原剂应主要是 Fe^{2+} 。变价元素 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , 形成磁铁矿或赤铁矿^[1,4,6], 可使氧化硫还原成还原硫, 其化学反应过程如下所示:

表 2 铜厂沟花岗闪长斑岩 Sr-Nd 同位素组成

Table 2 Sr-Nd isotopic compositions of the Tongchanggou granodiorite-porphry

样号	Rb ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Rb}/$ ^{86}Sr	$^{87}\text{Sr}/$ ^{86}Sr	$\pm 2\sigma$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	Sm ($\mu\text{g/g}$)	Nd ($\mu\text{g/g}$)	$^{147}\text{Sm}/$ ^{144}Nd	$^{143}\text{Nd}/$ ^{144}Nd	$\pm 2\sigma$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$\epsilon_{Nd}(t)$	t_{DM2}
TCG-1	175.2	739.0	0.685	0.707764	0.000006	0.706916	4.76	33.09	0.0866	0.512316	0.000005	0.512267	-5.1	1302
TCG-4	157.2	810.9	0.560	0.707627	0.000009	0.706934	6.15	43.04	0.0860	0.512294	0.000006	0.512245	-5.5	1335
TCG-5	165.6	720.4	0.665	0.707724	0.000010	0.706903	4.90	34.12	0.0865	0.512303	0.000005	0.512254	-5.3	1322
TCG-7	155.0	788.4	0.568	0.707608	0.000009	0.706905	5.74	41.06	0.0841	0.512308	0.000004	0.512260	-5.2	1312
TCG-10	134.5	862.1	0.451	0.707527	0.000008	0.706970	5.59	39.27	0.0858	0.512318	0.000006	0.512269	-5.0	1297
TCG-12	222.3	665.6	0.966	0.708075	0.000009	0.706881	5.67	40.58	0.0842	0.512292	0.000006	0.512244	-5.5	1337

注: 计算所用 Rb 和 Sm 的衰变常数分别为 $\lambda_{\text{Rb-Sr}} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ 和 $\lambda_{\text{Sm-Nd}} = 6.54 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$; 球粒陨石 (CHUR)、亏损地幔 (DM)、平均陆壳 (CC) 的同位素比值分别为 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.1967$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.2136$ 、 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{DM}} = 0.51351$ 、 $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})_{\text{CC}} = 0.118$; 岩浆结晶时代为 87.4 Ma ^[19]

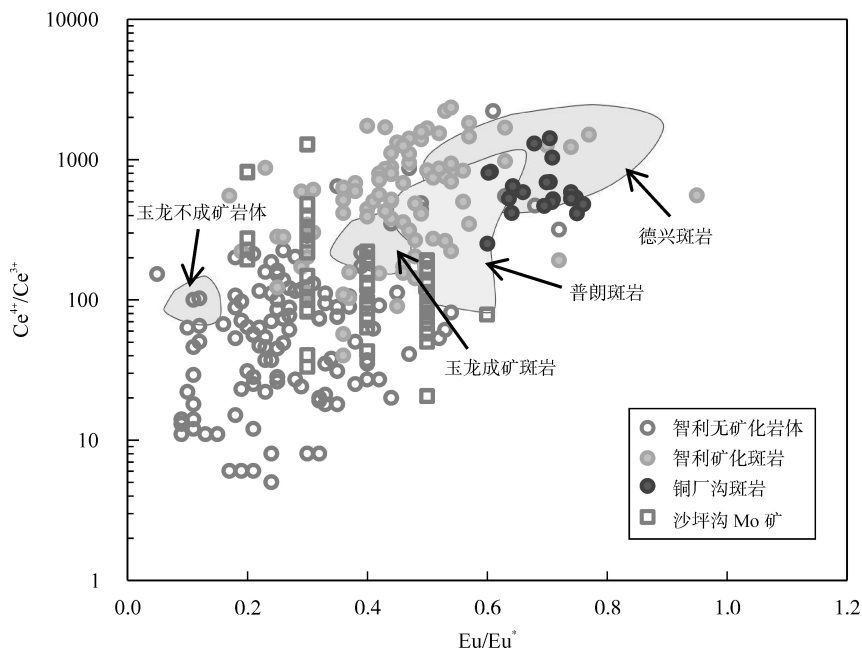


图 5 Ce^{4+}/Ce^{3+} 与 Eu_N/Eu_N^* 图解

Fig.5 Ce^{4+}/Ce^{3+} vs. Eu_N/Eu_N^* diagram

德兴数据来自文献[36]; 智利数据来自文献[31]; 沙坪沟数据来自文献[37]; 玉龙数据来自文献[6]; 普朗数据来自文献[38]
The data of Dexing from ref. [36], the data of Chile from ref. [31], the data of Shapinggou from ref. [37], the data of Yulong from ref. [6], and the data of Pulang ref. [38]

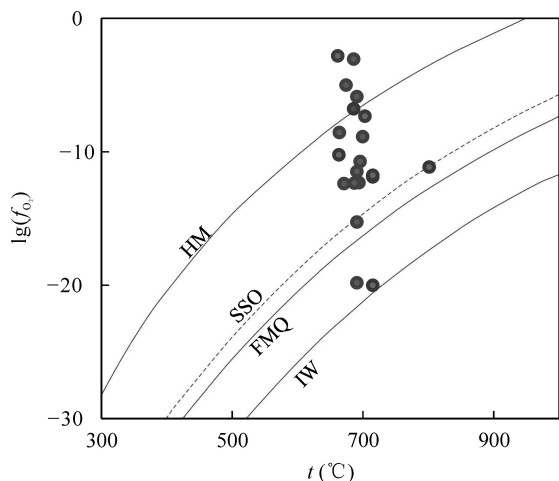
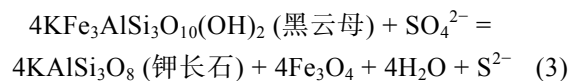
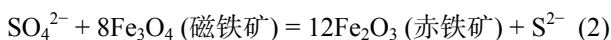
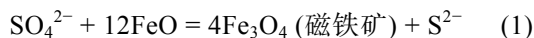


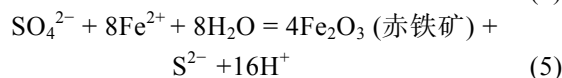
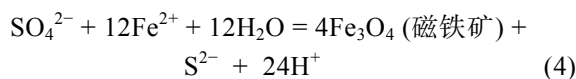
图 6 铜厂沟 $\lg f_{O_2}$ 值范围(据文献[34,39])

Fig. 6 Range of $\lg f_{O_2}$ values of the Tongchanggou porphyry (modified after ref. [34,39])



在岩浆演化晚期阶段至成矿早期(钾化阶段), 斑岩矿床成矿系统中还原铁被氧化硫氧化, 形成磁铁矿, 硫被还原形成还原硫, 为铜厂沟夕卡岩-斑岩型矿床硫化物大量析出提供了丰富的还原硫。之后, 伴随岩浆出溶流体后, 部分 Fe^{2+} 会以氯络合物形式

进入流体相中。这些亚铁被氧化硫氧化成磁铁矿及赤铁矿, 并伴随着还原硫的持续生成, 反应方程式如下:



最后, 随着流体的演化, 当其中的成矿物质达到沉淀条件时发生沉淀。

4.3 铜厂沟斑岩源区及区内斑岩矿床成矿元素组合控制因素分析

铜厂沟花岗闪长斑岩具较高的 $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 比值 (0.706881~0.706970)、低的 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值 (-5.0~-5.5) 和较老的两阶段模式年龄 (1297~1337 Ma)。这表明其主要起源于古老下的地壳。花岗闪长斑岩在 $\epsilon_{Nd}(t)$ - $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ 图(图 8)上位于中甸玄武岩与扬子下地壳同位素组成的二元混合曲线上, 处于 80% 的扬子下地壳和 20% 的中甸晚三叠系玄武岩混合区, 因此, 铜厂沟花岗闪长斑岩岩浆主要起源于古老下地壳的部分熔融, 并且混有少量地幔物质。

滇西北地区既发育燕山晚期后碰撞背景下的铜厂沟 Mo(Cu)夕卡岩-斑岩型矿床及红山斑岩型 Cu-Mo 矿床, 也发育印支期俯冲环境雪鸡坪斑岩型

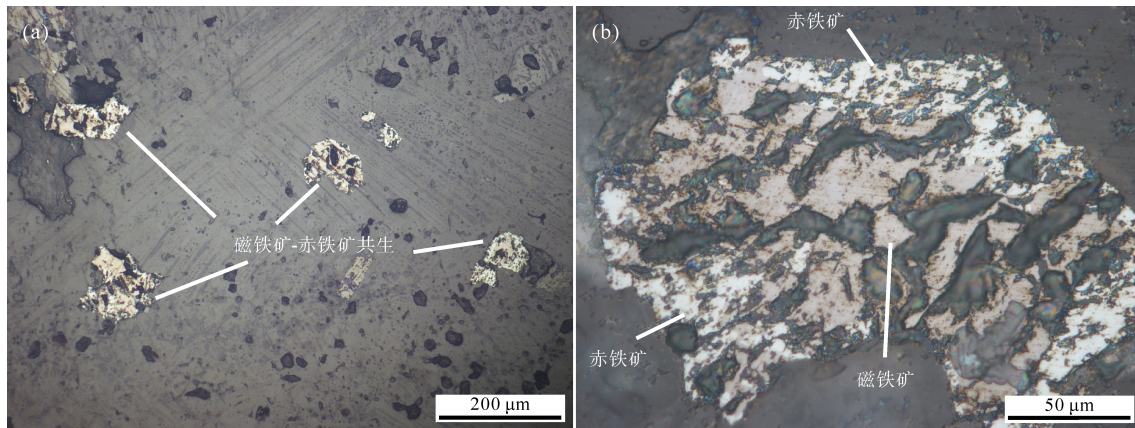
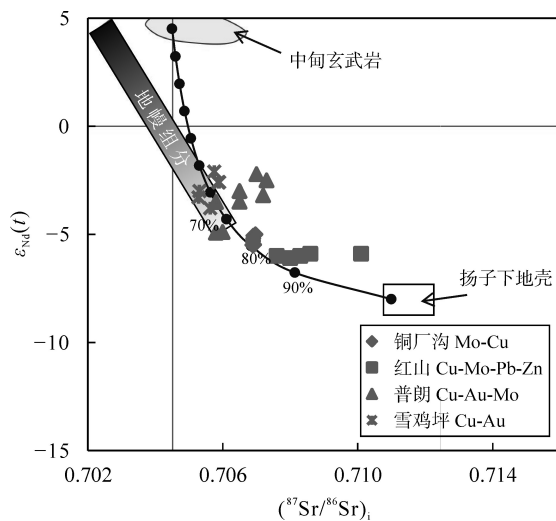


图7 花岗闪长斑岩中磁铁矿与赤铁矿共生

Fig.7 Intergrowth of magnetite and hematite in granodiorite-porphry

图8 滇西北地区岩岩岩 $\epsilon_{Nd}(t)$ - $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 图Fig.8 Diagram of $\epsilon_{Nd}(t)$ vs. $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ for magmatic rocks in north-western Yunnan province

混合曲线端元的中甸玄武岩代表地幔来源组分, 同位素组成为: $\epsilon_{Nd}(t) = 4.5$, $\text{Nd} = 17.8 \mu\text{g/g}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7045$, $\text{Sr} = 354 \mu\text{g/g}$; 代表扬子下地壳的同位素组成为: $\epsilon_{Nd}(t) = -8.0$, $\text{Nd} = 18.2 \mu\text{g/g}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7110$, $\text{Sr} = 50 \mu\text{g/g}$ ^[46]; 红山数据引自文献[27], 普朗数据引自文献[47], 雪鸡坪数据引自文献[48]

The Zhongdian basalt on the mixing curve represents the mantle-derived magmas with an isotopic composition of $\epsilon_{Nd}(t) = 4.5$, $\text{Nd} = 17.8 \mu\text{g/g}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7045$, $\text{Sr} = 354 \mu\text{g/g}$; the isotopic composition represents melts from the lower continental crust of the Yangtze Block with $\epsilon_{Nd}(t) = -8.0$, $\text{Nd} = 18.2 \mu\text{g/g}$, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.7110$, $\text{Sr} = 50 \mu\text{g/g}$ ^[46]; data of Hongshan from ref. [26]; data of Pulang from ref. [47]; data of Xuejiping from ref. [48]

Cu-Au 和普朗斑岩型 Cu-Au-Mo 矿床。印支期俯冲构造背景斑岩型矿床以 Cu-Au 为主, 含钼, 而燕山期后碰撞伸展背景斑岩-夕卡岩型矿床则以 Cu 或 Mo 为主, 贫金。由于 Cu、Au 和 Mo 在岩浆和硫化物之间的分配系数有一定的差异, 如果斑岩矿床成矿岩浆在演化早期发生硫化物的结晶析出, 会导致斑岩矿床元素组合发生变化^[1,4]。铜厂沟斑岩-夕卡岩

型 Mo(Cu)矿床和普朗斑岩 Cu-Au-Mo 矿床成矿岩体锆石 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^*$ 值^[48]基本一致, 也与智利北部超大型斑岩矿床、我国德兴超大型型矿床成矿岩体的相近(图 5)。这表明岩浆都具有高氧化特征, 岩浆中的硫主要为氧化硫, 岩浆在演化过程中未发生硫化物结晶析出。因此, 区内斑岩矿床成矿元素组合的不同与成矿岩浆氧化性差异关系不大。

铜和金多与地幔物质具亲缘性, 而钼则更倾向于地壳^[49-50]。因此, 区内矿床元素组合的差异更可能是源区不同所致。对比区内不同元素组合矿床的斑岩体 Sr-Nd 同位素组成发现, $\epsilon_{Nd}(t)$ 值从雪鸡坪 Cu-Au 到普朗 Cu-Au-Mo 再到铜厂沟和红山 Cu-Mo 或 Mo-Cu 逐渐降低, 而 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 值则逐渐增加(图 8)。这表明从斑岩 Cu-Au → Cu-Au-Mo → Cu-Mo 矿床, 壳源物质逐渐增加, 而幔源或地壳物质减少。因此, 更多幔源物质加入有利于形成斑岩型铜金矿床, 而含有更多壳源物质则会形成富钼的斑岩矿床。综上所述, 区内岩浆源区差异是控制区内斑岩矿床成矿元素组合差异的关键控制因素。这对于在指定的构造区域内进行特定的矿种勘察找矿具有指示意义。

5 结论

(1) 铜厂沟斑岩-夕卡岩型矿床成矿岩浆具有高氧化性特征, 成矿岩浆氧逸度主要在 HM 与 SSO 缓冲之间;

(2) 铜厂沟斑岩岩浆中的硫主要为氧化硫, 岩浆演化晚期及成矿早期磁铁矿化, 使岩浆中氧化硫还原, 形成还原硫, 为硫化物结晶析出提供充足硫源;

(3) 铜厂沟斑岩 Sr-Nd 同位素表明其主要源于下地壳的部分熔融, 有少量地幔物质混入; 区内斑岩 Cu-Au 矿床岩浆源区含更多幔源物质, 而 Cu-Mo 矿床则含更多壳源物质, 源区差异是控制区内形成不同元素组合斑岩型矿床主要控制因素。

参考文献(References):

- [1] Sun W D, Huang R F, He L, Hu Y B, Zhang C C, Sun S J, Zhang L P, Ding X, Li C Y, Zartman R E, Ling M X. Porphyry deposits and oxidized magmas [J]. *Ore Geol Rev*, 2015, 65: 97-131.
- [2] Sillitoe R H. Porphyry copper systems [J]. *Econ Geol*, 2010, 105(1): 3-41.
- [3] Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls [J]. *Econ Geol*, 2005, 100(5): 801-818.
- [4] Sun W D, Liang H Y, Ling M X, Zhan M Z. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 103: 263-275.
- [5] Stern C R, Funk J A, Skewes M A. Magmatic anhydrite in plutonic rocks at the El Teniente Cu-Mo deposit, Chile, and the role of sulfur and copper-rich magmas in its formation [J]. *Econ Geol*, 2007, 102(7): 1335-1344.
- [6] Liang H Y, SUN W D, Su W C. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration [J]. *Econ Geol*, 2009, 104(4): 587-596.
- [7] Garrido I, Cembrano J, Si A A. High magma oxidation state and bulk crustal shortening: key factors in the genesis of Andean porphyry copper deposits, central Chile (31-34°S) [J]. *Andean Geol*, 2002, 29(1): 43-54.
- [8] Smith C M, Canil D, Rowins S M, Friedman R. Reduced granitic magmas in an arc setting: The Catface porphyry Cu-Mo deposit of the Paleogene Cascade Arc [J]. *Lithos*, 2012, 154: 361-373.
- [9] Rowins S M. Reduced porphyry copper-gold deposits: A new variation on an old theme [J]. *Geology*, 2000, 28(6): 491-494.
- [10] Cao M J, Qin K Z, Li G M, Jin L Y, Noreen J. Evans, Yang X R. Baogutu: An example of reduced porphyry Cu deposit in western Junggar [J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 56: 159-180.
- [11] 余海军, 李文昌, 尹光候, 王建华, 姜文涛, 吴松, 唐忠. 滇西北铜厂沟 Mo-Cu 矿床岩体年代学、地球化学及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2015, 31(11): 3217-3233.
Yu Hai-jun, Li Wen-chang, Yin Guang-hou, Wang Jian-hua, Jiang Wen-tao, Wu Song, Tang Zhong. Geochronology, geochemistry and geological significance of the intrusion from the Tongchanggou Mo-Cu deposit, northwestern Yunnan [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2015, 31(11): 3217-3233 (in Chinese with English abstract).
- [12] 姚雪, 李文昌, 刘学龙, 张娜, 杨富成, 彦廷龙, 王帅帅, 罗应. 滇西北格咱岛弧带南缘铜厂沟斑岩铜钼矿床花岗岩闪长斑岩地球化学特征、锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质通报*, 2017, 36(10): 1800-1813.
Yao Xue, Li Wen-chang, Liu Xue-long, Zhang Na, Yang Fu-cheng, Yan Ting-long, Wang Shuai-shuai, Luo Ying. Geochemistry and zircon U-Pb age of the Tongchanggou porphyry Cu-Mo deposit on the southern margin of Geza arc, northwest Yunnan Province, and its geological significance [J]. *Geol Bull China*, 2017, 36(10): 1800-1813 (in Chinese with English abstract).
- [13] 刘学龙, 张娜, 彦廷龙, 李喆, 赖安琦, 刘强隆, 罗云, 杨福成, 康健, 张彪. 云南格咱岛弧带南缘铜厂沟铜钼矿成矿斑岩岩石成因及动力学背景探讨[J]. *矿物学报*, 2015, 35(增刊): 421-422.
Liu Xue-long, Zhang Na, Yan Ting-long, Li Zhe, Lai An-qi, Liu Jiang-long, Luo Yun, Yang Fu-cheng, Kang Jian, Zhang Biao. The origin and geodynamic setting of Tongchanggou porphyry associated with copper and molybdenum mineralization in the south rim of Yunnan Geza arc belt [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2015, 35(suppl): 421-422 (in Chinese).
- [14] 刘学龙, 李文昌, 张娜, 杨富成, 康健, 张彪. 云南格咱岛弧带南缘铜厂沟斑岩型铜钼矿床硫铅同位素特征与成矿物质来源示踪[J]. *中国地质*, 2016, 43(1): 209-220.
Liu Xue-long, Li Wen-chang, Zhang Na, Yang Fu-cheng, Kang Jian, Zhang Biao. Characteristics of sulfur and lead isotopes and tracing of mineral sources in the Tongchanggou porphyry Mo(Cu) deposit at the southern edge of Geza arc belt, Yunnan [J]. *Geol China*, 2016, 43(1): 209-220 (in Chinese with English abstract).
- [15] 刘学龙, 李文昌, 张娜, 赖安琦, 李喆, 杨富成. 扬子西缘乡城-丽江结合带燕山期斑岩 Mo 多金属矿床成矿系统[J]. *岩石学报*, 2016, 32(8): 2281-2302.
Liu Xue-long, Li Wen-chang, Zhang Na, Lai An-qi, Li Zhe, Yang Fu-cheng. Metallogenic system of the Yanshanian porphyry Mo polymetallic deposit in the Xiangcheng-Lijiang suture zone, western margin of Yangtze block, SW China [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2016, 32(8): 2281-2302 (in Chinese with English abstract).
- [16] 李文昌, 余海军, 尹光候, 曹晓民, 黄定柱, 董涛. 滇西北铜厂沟钨多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其成矿环境[J]. *矿床地质*, 2012, 31(2): 282-292.
Li Wen-chang, Yu Hai-jun, Yin Guang-hou, Cao Xiao-min, Huang Ding-zhu, Dong Tao. The age of Re-Os isotope age and its metallogenic environment in molybdenum polymetallic deposit in the copper plant in northwestern Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(2): 282-292 (in Chinese with English abstract).
- [17] 高雪, 孟健寅. 滇西北铜厂沟 Mo-Cu 矿床成矿流体和成矿物质来源: 矽卡岩矿物学与稳定同位素证据[J]. *岩石学报*, 2017, 33(7): 2161-2174.
Gao Xue, Meng Jian-yin. The source of ore-forming fluids and materials in the Tongchanggou Mo-Cu deposit, northwestern Yunnan, China: Constrains from skarn mineralogy and stable isotopes [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2017, 33(7): 2161-2174 (in Chinese with English abstract).
- [18] Wang X S, Hu R Z, Bi X W, Leng C B, Pan L C, Zhu J J, Chen Y W. Petrogenesis of Late Cretaceous I-type granites in the southern Yidun Terrane: New constraints on the Late Mesozoic tectonic evolution of the eastern Tibetan Plateau [J]. *Lithos*, 2014, 208: 202-219.

- [19] Wang X S, Bi X W, Leng C B, Zhong H, Tang H F, Chen Y W, Yin G H, Huang D Z, Zhou M F. Geochronology and geochemistry of Late Cretaceous igneous intrusions and Mo-Cu-(W) mineralization in the southern Yidun Arc, SW China: Implications for metallogenesis and geodynamic setting [J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 61: 73–95.
- [20] Deng J, Wang Q F, Li G J, Li C S, Wang C M. Tethys tectonic evolution and its bearing on the distribution of important mineral deposits in the Sanjiang region, SW China [J]. *Gondw Res*, 2014, 26(2): 419–437.
- [21] 邓军, 王长明, 李龚健. 三江特提斯叠加成矿作用样式及过程[J]. *岩石学报*, 2012, 28(5): 639–648.
Deng Jun, Wang Chang-ming, Li Gong-jian. Style and process of the superimposed mineralization in the Sanjiang Tethys [J]. *Acta Petrol Sinica*, 28(5): 639–648 (in Chinese with English abstract).
- [22] 潘桂棠, 徐强, 侯增谦, 王立全, 杜德勋, 莫宣学, 李定谋, 汪名杰, 李兴振, 江新胜. 西南“三江”多岛弧造山过程成矿系统与资源评价[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 1–420.
Pan Gui-tang, Xu Qiang, Hou Zeng-qian, Wang Li-quan, Du De-xun, Mo Xuan-xue, Li Ding-mou, Wang Ming-jie, Li Xing-zhen, Jiang Xin-sheng. Metallogenic System of Archipelagic Arc-Orogenic Processes and Its Resource Evaluation in Sanjiang, Southwest China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 1–420 (in Chinese).
- [23] 莫宣学. 三江特提斯火山作用与成矿[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 1–253.
Mo Xuan-xue. Volcanism and Metallogenesis of Sanjiang Tethys [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 1–253 (in Chinese).
- [24] 侯增谦, 莫宣学, 谭劲, 胡世华, 罗再文. “三江”义敦岛弧带玄武岩喷发序列与裂谷-岛弧转化[J]. *中国地质科学院院报*, 1993, 26: 49–67.
Hou Zeng-qian, Mo Xuan-xue, Tan Jin, Hu Shi-hua, Luo Zai-wen. The eruption sequence of basalts in the Yidun Island-arc, Sanjiang region and evolution of rift to island-arc [J]. *Bull Chinese Acad Geol Sci*, 1993, 26: 49–67 (in Chinese with English abstract).
- [25] 邓军, 杨立强, 王长明. 三江特提斯复合造山与成矿作用研究进展[J]. *岩石学报*, 2011, 27(9): 2501–2509.
Deng Jun, Yang Li-qiang, Wang Chang-ming. Research advances of superimposed orogenesis and metallogenesis in the Sanjiang Tethys [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2011, 27(9): 2501–2509 (in Chinese with English abstract).
- [26] 曾普胜, 莫宣学, 喻学惠, 侯增谦, 徐启东, 王海平, 李红, 杨朝志. 滇西北中甸斑岩及斑岩铜矿[J]. *矿床地质*, 2003, 22(4): 393–400.
Zeng Pu-sheng, Mo Xuan-xue, Yu Xue-hui, Hou Zeng-qian, Xu Qi-dong, Wang Hai-ping, Li Hong, Yang Chao-zhi. Porphyries and porphyry copper deposits in Zhongdian Area, northwestern Yunnan [J]. *Mineral Deposits*, 2003, 22(4): 393–400 (in Chinese with English abstract).
- [27] Zu B, Xue C J, Chi G X, Zhao X B, Li C, Zhao Y, Yalikus Y, Zhang G Z, Zhao Y. Geology, geochronology and geochemistry of granitic intrusions and the related ores at the Hongshan Cu-polymetallic deposit: Insights into the Late Cretaceous post-collisional porphyry-related mineralization systems in the southern Yidun arc, SW China [J]. *Ore Geol Rev*, 2016, 77: 25–42.
- [28] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chem Geol*, 2008, 257(1/2): 34–43.
- [29] 刘颖, 刘海臣, 李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 552–558.
Liu Ying, Liu Hai-chen, Li Xian-hua. Simultaneous and precise determination of 40 trace elements in rock samples using ICP-MS [J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 552–558 (in Chinese with English abstract).
- [30] Yang Y H, Wu F Y, Xie L W, Zhang Y B. High-precision measurements of the $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ isotope ratio in certified reference materials without Nd and Sm separation by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Lett*, 2009, 43(1): 142–150.
- [31] Ballard J R, Palin M J, Campbell I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV)/Ce (III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2002, 144(3): 347–364.
- [32] Watson E, Harrison T. Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 841–844.
- [33] Ferry J, Watson E. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2007, 154(4): 429–437.
- [34] Trail D, Watson E B, Tailby N D. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 97: 70–87.
- [35] Trail D, Watson E B, Tailby N D. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere [J]. *Nature*, 2011, 480(7375): 79–82.
- [36] Zhang H, Ling M X, Liu Y L. High oxygen fugacity and slab melting linked to Cu mineralization: Evidence from Dexing porphyry copper deposits, southeastern China [J]. *J Geol*, 2013, 121(3): 289–305.
- [37] 张红, 孙卫东, 杨晓勇, 梁华英, 王波华, 王瑞, 王玉贤. 大别造山带沙坪沟特大型斑岩铜矿床年代学及成矿机理研究[J]. *地质学报*, 2011, 85(12): 2039–2059.
Zhang Hong, Sun Wei-dong, Yang Xiao-yong, Liang Hua-ying, Wang Bo-hua, Wang Rui, Wang Yu-xian. Geochronology and metallogenesis of the Shapinggou giant porphyry molybdenum deposit in the Dabie orogenic belt [J]. *Acta Geol Sinica*, 2011, 85(12): 2039–2059 (in Chinese with English abstract).
- [38] 陈玲. 云南普朗超大型斑岩铜矿床成矿岩浆特征及构造背景分析[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2016.
Chen Ling. Tectono-magmatism-metallogenesis implications of Indosinian igneous rocks in Zhongdian arc [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2016 (in Chinese with English abstract).

- [39] Mungall J E. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits [J]. *Geology*, 2002, 30(10): 915–918.
- [40] Patricio C C, Gonzalo R S. Oxide mineralization at the Radomiro tomic porphyry copper deposit, northern Chile [J]. *Econ Geol*, 2001, 96(96): 387–400.
- [41] Hedenquist J W, Arribas A, Reynolds T J. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines [J]. *Econ Geol*, 1998, 93(4): 373–404.
- [42] Sun W D, Li S, Yang X Y, Ling M X, Ding X, Liu A D, Zhan M Z, Zhang H, Fan W M. Large-scale gold mineralization in eastern China induced by an Early Cretaceous clockwise change in Pacific plate motions [J]. *Int Geol Rev*, 2013, 55(3): 311–321.
- [43] Jugo P J, Wilke M, Botcharnikov R E. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(20): 5926–5938.
- [44] Jugo P J, Luth R W, Richards J P. Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(2): 497–503.
- [45] Jugo P J. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas [J]. *Geology*, 2009, 37(5): 415–418.
- [46] He D F, Zhu W G, Zhong H. Zircon U-Pb geochronology and elemental and Sr-Nd-Hf isotopic geochemistry of the Daocheng granitic pluton from the Yidun Arc, SW China [J]. *J Asian Earth Sci*, 2013, 68(1): 1–17.
- [47] Wang B Q, Zhou M F, Li J W. Late Triassic porphyritic intrusions and associated volcanic rocks from the Shangri-La region, Yidun terrane, Eastern Tibetan Plateau: Adakitic magmatism and porphyry copper mineralization [J]. *Lithos*, 2011, 127(1): 24–38.
- [48] Leng C B, Zhang X C, Hu R Z, Wang S X, Zhong H, Wang W Q, Bi X W. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints on the genesis of the Xuejiping porphyry copper deposit in Zhongdian, Northwest Yunnan, China [J]. *J Asian Earth Sci*, 2012, 60(22): 31–48.
- [49] Windley B F. The continental crust: Its composition and evolution [J]. *Phys Earth Planet Inter*, 1986, 42(3): 196–197.
- [50] Palme H, O'Neill H S C. Cosmochemical estimates of mantle composition [J]. *Treat Geochem*, 2014, 2: 1–39.