

DOI: 10.12401/j.nwg.2023142

滇西北铜厂沟矽卡岩-斑岩型钼铜矿床中石榴子石 地球化学、U-Pb 年代学及地质意义

梁丰^{1,2}, 王艳军^{1,2}, 赵严^{1,2}, 李凯旋^{1,2}, 任志^{1,2}, 毛金伟^{1,2}, 陈涛亮^{1,2}, 冷成彪^{1,2,*}

(1. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 东华理工大学地球科学学院, 江西 南昌 330013)

摘 要: 滇西北铜厂沟矽卡岩-斑岩型 Mo-Cu 矿床是扬子地块西缘新发现的大型钼铜矿床。矽卡岩在铜厂沟矿区广泛发育, 是矿区最主要的赋矿岩石。笔者以铜厂沟矽卡岩中石榴子石 (Grt) 为研究对象, 利用电子探针和 LA-ICP-MS 原位技术开展成分和年代学测试分析。根据矿物镜下特征, 将矿区石榴子石分为早期 (Grt I) 和晚期 (Grt II) 两个世代。Grt I 为浅黄色-黄白色、无环带石榴子石, Grt II 为褐色-红褐色、具有明显环带的石榴子石。两期石榴子石的 SiO₂ (34.41%~38.45%)、CaO (32.7%~35.25%)、Al₂O₃ (6.64%~12.57%) 和 FeO (12.03%~22.63%) 含量指示, 二者均属于钙铁榴石-钙铝榴石系列 (And₃₄₋₆₄Gro₃₄₋₅₈)。Grt I 和 Grt II 均呈轻稀土和重稀土亏损、中稀土富集的“驼峰型”配分模式。相比于 Grt I, Grt II 具有更低的 U 含量和变化范围更大的 Eu 异常, 分别指示晚期矽卡岩矿化流体氧逸度较高和 pH 变化较大。Grt II 中显著的环带结构及变化较大的主量成分指示晚期石榴子石化经历了更为强烈的水岩反应, 与 pH 值变化较大的特征一致。因此, 铜厂沟两期石榴子石记录了矽卡岩体系由相对封闭到开放、逐渐氧化的过程。此外, Grt I 原位 LA-ICP-MS U-Pb 年代学分析获得的年龄为 (85.4±5.6) Ma (MSWD=0.91), 直接限定铜厂沟矽卡岩的形成时代为晚白垩世。铜厂沟矽卡岩作用与矿区内斑岩体侵位及钼矿化时代在误差范围内一致, 表明铜厂沟 Mo-Cu 矿床记录了完整的斑岩-矽卡岩矿化过程。结合区域构造演化历史, 提出铜厂沟及区域上同时代的 Cu-Mo-W 等多金属矿床是晚白垩世碰撞后斑岩热液体系的产物。

关键词: 矽卡岩-斑岩型钼铜矿床; LA-ICP-MS U-Pb 年代学; 碰撞后斑岩; 石榴子石; 铜厂沟; 氧逸度
中图分类号: P578.947; P597.3; P618.41 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6248(2023)06-0219-23

Geochemistry, U-Pb Chronology and Geological Significance of Garnet in the Skarn-Porphyry Molybdenum Copper Deposit in Tongchanggou, Northwest Yunnan Province

LIANG Feng^{1,2}, WANG Yanjun^{1,2}, ZHAO Yan^{1,2}, LI Kaixuan^{1,2}, REN Zhi^{1,2},
MAO Jinwei^{1,2}, CHEN Taoliang^{1,2}, LENG Chengbiao^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;
2. College of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: The Tongchanggou skarn-porphyry Mo-Cu deposit, located in the northwest Yunnan Province, is one of the newly-discovered large molybdenum-copper deposits in the western margin of the Yangtze Block.

收稿日期: 2023-06-16; 修回日期: 2023-09-29; 责任编辑: 姜寒冰

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42022021、92062101), 第二次青藏高原综合科学考察研究项目 (2021QZKK0301) 联合资助。

作者简介: 梁丰 (1999-), 男, 硕士研究生, 从事斑岩型矿床研究工作。E-mail: 1451829344@qq.com。

* 通讯作者: 冷成彪 (1982-), 男, 博士, 教授, 从事矿床学及地球化学的研究与教学工作。E-mail: lcb8207@163.com。

Skarn is widely exposed in the Tongchanggou deposit and is the most important ore-bearing body in the deposit. In this paper, both EPMA and LA-ICP-MS technology have been used to analyze the major and trace element compositions and U-Pb isotopes of garnet grains from the Tongchanggou skarn. Based on microscopic observation, the garnet in the Tongchanggou deposit can be divided into two generations: the early, light yellow to yellowish white, zoning-free to weakly zoning garnet (Grt I) and the late, brown to reddish brown, strongly zoning garnet (Grt II). The results of EPMA show that the two-generation garnet samples have SiO_2 contents of 34.41%~38.45%, CaO contents of 32.7%~35.25%, Al_2O_3 contents of 6.64%~12.57% and FeO contents of 12.03%~22.63%, indicating both the two generations belong to the andradite-grossularite series ($\text{And}_{34-64}\text{Gro}_{34-58}$). Both Grt I and Grt II have similar "hump-type" rare earth element (REE) pattern with enrichments in middle REE and depletions in light and heavy REE. Relative to Grt I, Grt II have lower U concentrations and more obvious δEu anomalies, indicating it formed under higher oxygen fugacity (f_{O_2}) and more variable pH conditions. Meanwhile, stronger oscillatory zoning within Grt II than Grt I, together with more variable major elements, indicate more intensive water/rock interaction. The two-generation garnet of the Tongchanggou deposit record its an evolving hydrothermal system, accompanying with increasing oxygen fugacity and water/rock interaction degrees. In addition, LA-ICP-MS U-Pb dating results of Grt I yield an age of (85.4 ± 5.6) Ma (MSWD= 0.91), which directly constrains the Tongchanggou mineralization age. Within uncertainties, this age is coeval with emplacement of porphyry intrusions and timing of Mo mineralization in the Tongchanggou area, indicating that the Tongchanggou skarn mineralization consists of an important part of the porphyry-hydrothermal mineralization system. Combined with regional tectonic evolution, it's proposed that the late Cretaceous Tongchanggou and regional coeval Cu-Mo-W deposits are products of post-collisional porphyry-hydrothermal system.

Keywords: skarn-porphyry Mo-Cu deposit; LA-ICP-MS U-Pb dating; post-collisional porphyry; garnet; Tongchanggou; oxygen fugacity

石榴子石是矽卡岩矿床中常见的脉石矿物之一 (Mezger et al., 1989; Peng et al., 2015), 其化学成分、环带变化等特征记录了矽卡岩化过程中水岩相互作用信息, 因而能够揭示成矿流体的物理化学条件 (Jamveit et al., 1993; Gaspar et al., 2008; Zhai et al., 2014; Park et al., 2017; Ding et al., 2018; Tian et al., 2019)。此外, 石榴子石具有 U-Pb、Sm-Nd 和 Lu-Hf 多个同位素定年体系, 其中 U-Pb 同位素体系因封闭温度最高 ($> 800^\circ\text{C}$) (Mezger et al., 1989), 可有效避免后期构造热事件的影响, 真实记录了石榴子石的形成时代。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 分析技术可以获得单矿物原位微区成分和 U-Pb 同位素数据, 进而指示流体演化过程并限定矽卡岩矿床的形成时代 (边晓龙等, 2019; Duan et al., 2020; Xie et al., 2022; 李艳广等, 2023)。

铜厂沟矽卡岩-斑岩型 Mo-Cu 矿床位于滇西北中甸地区的最南端, 是扬子地台西缘新发现的大型钼铜矿床之一。其矿体主要产于似层状矽卡岩和花岗闪长斑岩中, 前人已对铜厂沟花岗闪长斑岩及相关矿化开展了矿物学、年代学和地球化学研究 (李文昌等, 2012; 余海军等, 2015; Yang et al., 2017; 姚雪等, 2017; He et al., 2019; 李凯旋等, 2019; 刘学龙等, 2020), 但对铜厂沟矽卡岩的研究相对较少。高雪等 (2017) 报道

了铜厂沟石榴子石矿物学特征和氧同位素数据, 提出成矿流体和成矿物质均来源于壳源的长英质岩浆。然而, 铜厂沟矽卡岩成矿作用是否与矿区内斑岩热液系统相关仍缺乏直接的年代学制约, 石榴子石微量元素替代机制仍不清楚, 矽卡岩过程中成矿流体物理化学条件的变化仍缺乏有效约束。这些问题阻碍了对铜厂沟矽卡岩成矿过程的理解。

基于此, 笔者以铜厂沟矿区石榴子石为研究对象, 开展详细的岩相学观察, 使用电子探针 (EPMA) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 进行石榴子石 U-Pb 年代学和原位微区成分分析, 直接限定铜厂沟矽卡岩化时代, 并通过成分特征分析指示矽卡岩化过程中流体演化及物理化学条件的变化, 为刻画该矿床的形成提供依据, 为厘清铜厂沟矽卡岩矿化机制及探索区域内同时代斑岩和矽卡岩型矿化之间的关系提供参考。

1 区域地质背景

三江地区产出一系列斑岩-矽卡岩型铜-多金属矿床, 是中国重要的成矿区带之一 (毛景文等, 2012; Mao et al., 2013; Wang et al., 2014)。义敦岛弧位于三江地区北部, 处于中咱微陆块、甘孜-理塘和扬子地块

结合带中,西以格咱断裂带为界,北部和东部为甘孜-理塘结合带,东南部为扬子地块(图1)。义敦岛弧经历了古特提斯洋盆的拉开、洋壳俯冲、古特提斯洋盆最终闭合-陆壳碰撞造山及造山后伸展等地质演化过程(侯增谦等, 1993, 2004; 李文昌等, 2010; Deng et al., 2014; Gao et al., 2019)。

义敦岛弧内地层主要为一套三叠纪火山-沉积建

造,出露地层主要包括曲嘎寺组(T_3q)、图姆沟组(T_3t)和喇嘛垭组(T_3lm)。主要岩性包括砂板岩夹灰岩、英安岩、玄武岩及安山岩等(Yang et al., 2019)。

义敦岛弧内构造极为发育,主断裂为NW和NE向,与三江地区主构造线方向一致,发育时间早,多为逆断层。区内的岩浆活动和NW向断裂密切相关,矿

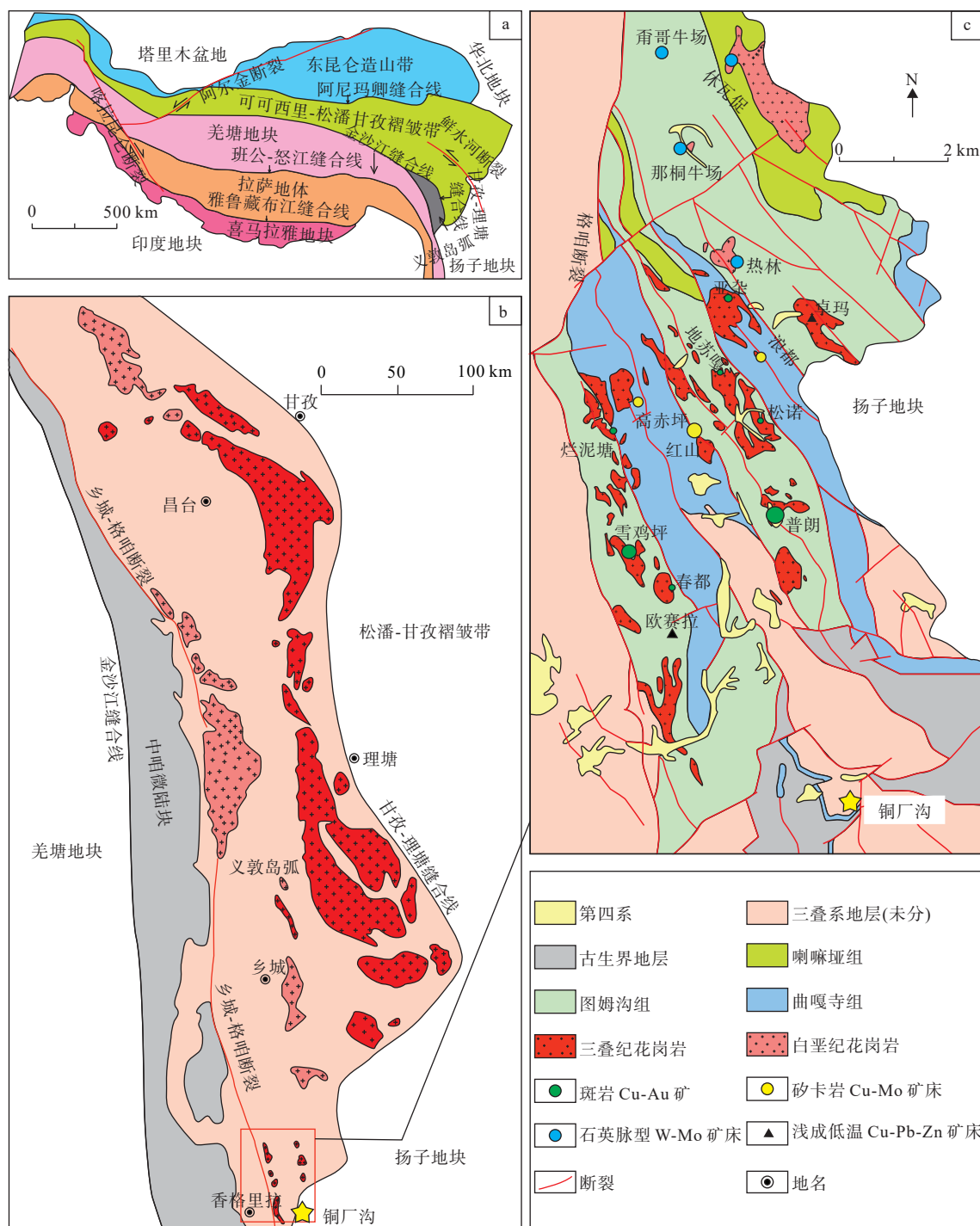


图1 铜厂沟钼铜矿床大地构造位置(据刘学龙等, 2020)

Fig. 1 Geotectonic location of the Tongchanggou Mo-Cu deposit

床分布也受其控制。晚期 NE 向断裂切穿矿床。义敦岛弧大致经历印支期、燕山期和喜马拉雅期 3 期岩浆作用,但与大规模斑岩-矽卡岩成矿作用相关的岩浆活动主要形成于印支期和燕山期。①晚三叠世除中基性火山岩外,中酸性火山岩也较为发育,主要为花岗斑岩、闪长玢岩和石英二长斑岩等,呈近 NNW 向展布,多呈岩株或岩脉产出,与甘孜-理塘洋的洋壳俯冲作用有关(侯立玮等, 1994; 杨岳清等, 2002; 姜丽莉等, 2015),常形成斑岩型或矽卡岩型 Cu-Mo-Pb-Zn 多金属矿床(图 1c),如普朗、浪都、雪鸡坪等大型超大型晚三叠纪斑岩矿床(曾普胜等, 2003; 李文昌等, 2007; 王守旭等, 2008; 冷成彪等, 2008)。②形成于燕山期陆陆碰撞后的陆内伸展期,主要为酸性岩浆活动,发育花岗岩和二长花岗斑岩,相关矿床有 Cu、Mo、Pb、Zn 等多元素组合(图 1c),包括休瓦促 Mo-W 矿床(王新松等, 2015)、红山-红牛矽卡岩型 Cu-Mo 矿床(彭惠娟等, 2012; Tian et al., 2019)、铜厂沟斑岩-矽卡岩型 Cu-Mo 矿床(李文昌等, 2012; 刘学龙等, 2016; He et al., 2019)等晚白垩世大型矿床。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质特征

铜厂沟 Mo-Cu 矿床位于青藏高原东部的义敦岛弧与扬子地块结合部位(图 1c),北部和西部分别为义敦岛弧主体和中咱地块,南部为扬子地块西侧的中生代拗陷带。铜厂沟勘查工作始于 20 世纪 70 年代,在 1995 年发现铜矿化点后,云南省地质调查院于 2005 年圈出规模较小的矿体(李文昌等, 2012)。近年来,铜厂沟的探矿取得巨大突破(刘军等, 2013; 高雪等, 2017),已探明 30 万 t 钼(平均品位为 0.3%)、3.4 万 t 铜(平均品位为 0.8%)。

铜厂沟矿区出露地层包括:第四系冲积物(Q),中三叠统北衙组二段(T_2b^2)的白云质灰岩、泥灰岩,中三叠统北衙组一段(T_2b^1)的灰岩与薄层泥灰岩互层以及上二叠统黑泥哨组(P_2h)的深灰色玄武岩及火山碎屑岩(图 2a)。矿区内总体为 NS 走向的背斜构造,核部为黑泥哨组玄武岩,两翼为北衙组灰岩(李文昌等, 2012; 刘学龙等, 2016)。两条主断层 F_1 和 F_2 切穿黑泥哨组地层并控制 KT1 矿体产出位置(图 2a);主断裂

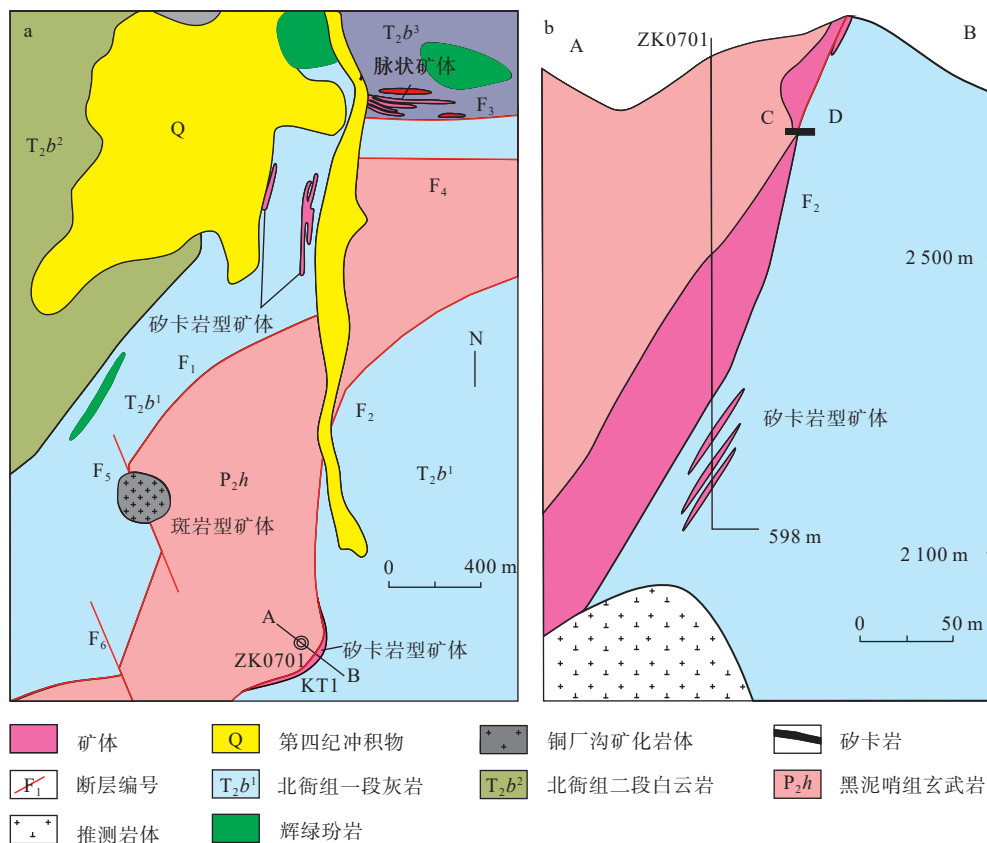


图 2 铜厂沟钼铜矿床地质简图(a)和地质剖面简图(b)(据李文昌等, 2012; 高雪等, 2017; 李凯旋等, 2019 修改)

Fig. 2 (a) Simplified geological map and (b) cross-section map of the Tongchanggou Mo-Cu deposit

两侧又发育多条近 WE 向、NW 向次级断裂,即 F_3 和 F_4 。整体出露两类矿化类型,其中矽卡岩型矿化主要发育在灰岩与玄武岩及花岗闪长斑岩的内外接触带中。铜厂沟矿床矿体按其产出特征可分为 3 种类型(图 2):①产于花岗闪长斑岩中细脉浸染状的斑岩型 Mo 矿体。②产于围岩接触带以及外围矽卡岩化灰岩、大理岩中矽卡岩型脉状 Mo 矿体。③产于围岩、不同岩层间破碎带及断裂带的脉状 Cu、Mo 矿体(李文昌等, 2012; 高雪等, 2017)。

(1)KT1 矿体产于北衙组灰岩和黑泥哨组玄武岩接触带的矽卡岩中,呈层状-似层状产出,露头在 2 600~2 700 m。整体向北西倾,倾角为 $50^\circ\sim 80^\circ$,局部倒转为 SE,走向 NE;矿体平均厚度为 4.71 m。Mo 品位为 0.03%~1.29%,平均为 0.17%;Cu 品位为 0.11%~7.32%,平均为 1.45%。矿体在结构上有上铜下钼、中部铜钼共生的垂直分带特征。

(2)KT2 矿体产于北衙组矽卡岩和矽卡岩化灰岩中,整体向北西倾,倾角比 KT1 小,走向与 KT1 一致。

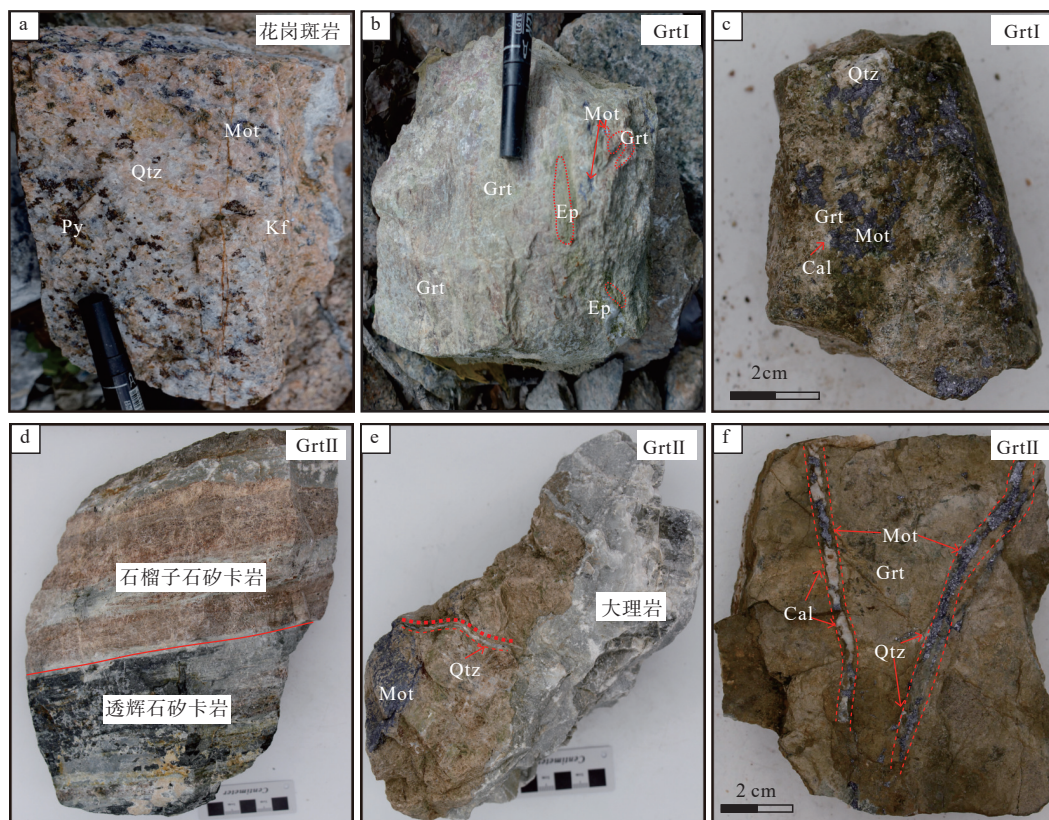
该矿体主要为钼矿化,铜矿化微弱,厚度平均为 7.19 m。钼品位为 0.04%~0.59%,平均为 0.17%。

KT1 和 KT2 矿体是铜厂沟矿区内目前具有开采意义的矿体(图 2)。

矿石以块状、脉状和浸染状矿化为主。矿石矿物主要有辉钼矿、黄铜矿、磁黄铁矿、黄铁矿等。脉石矿物包括石榴子石、石英、黑云母、透辉石、方解石等。根据铜厂沟矿区不同岩体及矿化分布特征、显微镜下矿物间共生和穿插顺序的关系,可将成矿过程划分为 3 个阶段:①进化矽卡岩阶段,发育石榴子石和透辉石及少量方解石。②退化矽卡岩阶段,石英、绿帘石、绢云母、少量辉钼矿和黄铁矿。③石英硫化物阶段,大量黄铜矿、辉钼矿和黄铁矿呈浸染状和斑点状发育在裂隙等容矿部位。

2.2 石榴子石岩相学特征

野外观察和手标本显示,铜厂沟石榴子石主要呈现红褐色和黄白色,粒径为 0.2~3 mm,以粒状、粒状集合体和块状分布于矽卡岩中(图 3)。手标本发育微



a. 弱矿化花岗斑岩; b. 绿帘石化矽卡岩, 含 Grt I 石榴子石; c. 辉钼矿大面积呈现, 含少量 Grt I 石榴子石及少量残余方解石; d. 透辉石矽卡岩和石榴子石矽卡岩接触关系; e. 含石英脉和辉钼矿的 Grt II 石榴子石矽卡岩和大理岩接触关系; f. Grt II 石榴子石矽卡岩被方解石脉切穿, 后期石英、硫化物填充; Cal. 方解石; Ep. 绿帘石; Grt. 石榴子石; Kf. 钾长石; Mot. 辉钼矿; Qtz. 石英; Py. 黄铁矿

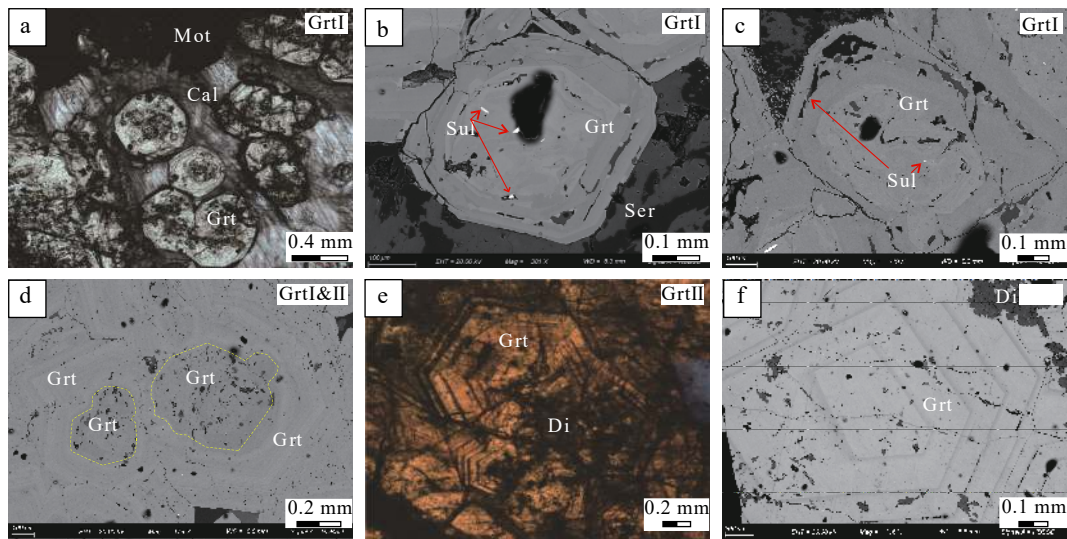
图 3 铜厂沟钼铜矿床典型矿石照片

Fig. 3 Photos of typical ores from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

弱的星点状黄铜矿、黄铁矿及强烈的浸染状或脉状辉钼矿,伴有明显的后期石英脉和方解石脉穿插,后期硫化物沿着脉侵入,并发现其他脉石矿物包括透辉石、绿泥石、绿帘石和黑云母等。

根据石榴子石手标本和镜下特征观察,将其划分为两期:①早期石榴子石(Grt I),在手标本上呈浅黄色—黄白色,呈粒状集合体,有方解石交代,不发育裂隙,蚀变明显,但有大量硫化物在周围浸染。镜下粒径为中粒状至细粒(0.2~1 mm),石榴子石颗粒相对较

小,半自形—他形粒状结构,均一性高,正交偏光下全消光,无明显环带(图 4a~图 4c)。②晚期石榴子石(Grt II),分布广泛,在手标本上多为褐色—红褐色,呈颗粒集合体共生,集合体内晶型可见重叠,集合体间发育较多大裂隙。单偏光镜下为正极高突起,粒径一般为 0.2~4 mm,粒度变化范围大多为自形—半自形结构,切面多为六边形、五边形,韵律环带发育(图 4e~图 4f)。局部可见晚期石榴子石将早期石榴子石颗粒包裹在核部(图 4d)。



a. 早期黄白色石榴子石(Grt I); b~c. Grt I 石榴子石震荡环带不发育; d. 晚期 Grt II 包裹早期 Grt I 石榴子石; e. 晚期红褐色石榴子石(Grt II); f. Grt II 石榴子石震荡环带发育; Cal. 方解石; Di. 透辉石; Grt. 石榴子石; Mot. 辉钼矿; Qtz. 石英; Ser. 绢云母

图 4 铜厂沟钼铜矿床中两类石榴子石显微照片

Fig. 4 Photomicrographs of two generations of garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

3 样品及分析方法

本次所研究的石榴子石样品采于铜厂沟钼铜矿床,样品为新鲜矽卡岩矿石。实验所采用的分析方法主要有电子探针波谱分析(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析技术(LA-ICP-MS)等。

3.1 电子探针 EPMA 分析

通过显微镜和扫描电镜观察样品薄片,然后选取典型的石榴子石样品开展电子探针成分分析。对划分的 Grt I 和 Grt II 石榴子石,依次从核部到边部选点进行测试。该测试在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室电子探针室完成,样品测试前需镀上厚度为 20 nm 的碳膜,详细方法见 Zhang 等(2016)。测

试的设备型号为 JEOL JXA-8230F Plus 电子探针仪器,测试工作条件为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,束斑直径 1 μm 。使用改进的 ZAF 校正程序在线校正数据。对 Mg、Al、Si、Ti、Ca、Fe、Mn、Na 元素的信号采集 10 s、背景计数 5 s 的方法,详细的电子探针分析流程见 Yang 等(2022)。

3.2 LA-ICP-MS 测试

结合镜下特征、BSE 图像和电子探针结果,对铜厂沟钼铜矿床中石榴子石进行微量、稀土元素及石榴子石 U-Pb 测年分析。为避免石榴子石中矿物包裹体、微裂隙和重叠震荡带的影响,通过光学显微镜和 BSE 图像仔细选择分析点位置。该分析在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成。分析仪器为配备 NWR 193 HE 激光剥蚀系统(LA)的 PE NexION 1000 电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)。分析过程中,

He 气和 Ar 气分别用作载气和补充气体, 激光剥蚀光斑直径为 70 μm , 激光能量密度为 4.2 J/cm², 脉冲频率为 4 Hz, 单测点剥蚀时间为 75 s。测试微量和年龄的标样分别为 NIST610 和锆石 91500; 每分析 5~8 个未知样品进行一次校准, 以 ²⁹Si 作为内标校正, 原始数据采用 Iolite 4 软件处理。大多数微量元素的检测限为 0.01 $\times 10^{-6}$ ~0.5 $\times 10^{-6}$ 。具体分析方案可参考 Paton 等 (2011) 与李艳广等 (2023)。

4 分析结果

4.1 主量元素

铜厂沟两类石榴子石主量元素数据见表 1。Grt I

(样品 TCG1-4-1 和 TCG1-1-2) 的 SiO₂ 含量 34.64%~36.10%, CaO 含量为 32.73%~35.25%; FeO 含量为 16.83%~22.08%, Al₂O₃ 含量为 6.99%~11.2%; MnO 含量为 0.38%~0.76%, MgO 含量 0.03%~0.22%。Grt I 中 Fe²⁺/Fe³⁺ 值为 0.25~0.34, 平均值为 0.29。Grt II (样品 TCG1-5-1) 的 SiO₂ 含量为 34.41%~38.45%, CaO 含量为 32.84%~34.69%; FeO 含量为 12.03%~22.63%, Al₂O₃ 含量为 6.64%~12.57%, 两者呈明显负相关性; MnO 含量为 0.32%~0.88%, MgO 含量为 0.03%~0.12%。Grt II 中 Fe²⁺/Fe³⁺ 值为 0.29~0.39, 平均值为 0.34。铜厂沟两个世代的石榴子石相比之下, Grt I 的 Fe 含量比 Grt II 略低 (图 5), 但后者钙铁榴石含量整体更高 (图 6)。

表 1 铜厂沟矿床石榴子石电子探针分析结果及端元组分表 (%)
Tab. 1 EPMA data and endmember compositions of garnets from the Tongchanggou deposit (%)

样号	TCG1-5-1-1					TCG1-5-1-2					TCG1-5-1-3				TCG1-5-1-4			
世代	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
点位	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4
SiO ₂	37.74	37.88	38.45	38.09	37.62	37.03	37.20	37.81	37.72	37.71	34.41	35.59	35.37	35.53	34.72	35.70	35.61	35.15
TiO ₂	0.52	0.35	1.48	0.19	0.24	1.33	1.24	1.78	1.37	0.84	2.33	0.91	0.44	0.35	1.90	1.09	0.39	0.25
Al ₂ O ₃	8.43	8.49	12.57	9.84	8.24	8.06	8.36	11.22	9.76	9.11	6.64	10.47	8.78	9.46	7.29	11.00	8.76	7.97
FeO	19.03	19.41	12.03	17.63	19.46	18.59	18.19	14.01	15.91	17.62	21.54	17.44	20.88	20.01	21.62	16.93	20.80	21.50
MnO	0.79	0.79	0.61	0.53	0.70	0.88	0.67	0.44	0.49	0.32	0.63	0.50	0.71	0.69	0.74	0.57	0.78	0.71
MgO	0.07	0.03	0.07	0.03	0.04	0.08	0.10	0.08	0.09	0.04	0.12	0.07	0.08	0.06	0.08	0.07	0.06	0.06
CaO	32.84	32.94	34.2	33.66	33.25	32.95	33.21	34.13	34.00	33.94	33.89	34.69	33.89	34.25	33.91	35.17	34.02	33.78
Na ₂ O	0.04	0.03	0.03	—	0.02	0.01	0.02	—	—	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	—	—	—	—	0.01	—
Cr ₂ O ₃	0.016	0.008	0.122	—	0.039	0.025	0.013	0.029	0.014	—	0.092	0.008	—	0.08	0.27	0.03	—	0.01
Total	99.46	99.92	99.54	99.97	99.60	98.96	98.99	99.51	99.35	99.59	99.67	99.72	100.17	100.45	100.54	100.57	100.43	99.47
Si	3.04	3.04	3.02	3.04	3.04	3.01	3.01	3.00	3.01	3.02	2.83	2.87	2.87	2.87	2.83	2.85	2.88	2.88
Al	0.83	0.84	1.19	0.96	0.82	0.80	0.83	1.08	0.95	0.89	0.67	1.03	0.88	0.94	0.73	1.07	0.87	0.81
Ti	0.03	0.02	0.09	0.01	0.01	0.08	0.08	0.11	0.08	0.05	0.14	0.06	0.03	0.02	0.12	0.07	0.02	0.02
Fe ³⁺	0.93	0.94	0.59	0.85	0.96	0.95	0.92	0.70	0.81	0.88	1.14	0.90	1.04	1.00	1.11	0.87	1.04	1.10
Fe ²⁺	0.35	0.37	0.20	0.33	0.35	0.32	0.31	0.23	0.25	0.30	0.33	0.28	0.37	0.35	0.36	0.26	0.36	0.37
Mn	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05
Mg	0.01	—	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	0.02	—	—	—
Ca	2.84	2.84	2.88	2.88	2.87	2.87	2.88	2.90	2.91	2.91	2.98	3.00	2.95	2.96	2.96	3.01	2.95	2.97
And	53.69	53.79	33.57	47.87	55.05	55.04	53.65	40.02	46.9	50.62	63.82	47.37	55.43	52.47	60.80	45.76	55.52	58.84
Gro	43.87	43.98	64.18	50.67	42.82	42.14	44.05	58.37	51.38	48.38	33.68	51.11	42.51	45.37	36.05	52.50	42.33	39.11
Pyr+Spe+Ura+Alm	2.44	2.22	2.25	1.46	2.13	2.82	2.31	1.61	1.73	0.99	2.49	1.52	2.07	2.16	3.15	1.74	2.15	2.05

续表1

样号	TCG1-5-1-1					TCG1-5-1-2					TCG1-5-1-3				TCG1-5-1-4
世代	II	II	II	II	II	II	II	I	I	I	I	I	I	I	I
点位	5-1	5-2	5-3	5-4	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	1-1	2-1	2-2	3-1
SiO ₂	35.40	35.90	35.79	35.65	34.64	34.91	34.90	35.22	35.06	35.70	34.93	36.10	35.77	35.73	35.85
TiO ₂	0.32	0.26	0.14	0.22	0.87	0.83	0.62	0.26	0.87	0.52	1.05	0.38	0.79	0.51	0.59
Al ₂ O ₃	7.65	10.34	9.33	9.08	6.99	9.35	9.22	7.61	8.76	9.63	10.00	8.06	11.2	9.74	9.03
FeO	22.63	18.69	20.72	20.55	21.78	17.51	18.45	22.08	18.42	18.46	16.97	21.27	16.83	18.81	18.54
MnO	0.73	0.56	0.74	0.73	0.76	0.40	0.51	0.40	0.42	0.51	0.68	0.51	0.67	0.64	0.38
MgO	0.05	0.03	0.05	0.05	0.08	0.13	0.05	0.05	0.22	0.07	0.06	0.03	0.04	0.05	0.07
CaO	33.68	34.42	34.08	34.07	32.73	34.05	34.55	34.33	34.65	35.02	34.89	34.3	35.15	34.94	35.25
Na ₂ O	—	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	—	0.04	—	0.02	0.05	—	0.01	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.01	0.02	0.01	—	—	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04
Total	100.46	100.20	100.87	100.39	97.88	97.20	98.33	99.96	98.45	99.91	98.61	100.71	100.46	100.43	99.74
Si	2.88	2.89	2.88	2.88	2.89	2.89	2.87	2.88	2.88	2.88	2.85	2.91	2.86	2.87	2.90
Al	0.77	1.02	0.92	0.90	0.72	0.95	0.93	0.77	0.88	0.95	1.00	0.80	1.09	0.96	0.90
Ti	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.05	0.04	0.02	0.05	0.03	0.06	0.02	0.05	0.03	0.04
Fe ³⁺	1.13	0.93	1.02	1.02	1.13	0.95	0.99	1.14	1.01	0.97	0.93	1.07	0.86	0.97	1.00
Fe ²⁺	0.41	0.33	0.38	0.36	0.39	0.26	0.27	0.37	0.25	0.28	0.23	0.36	0.26	0.29	0.26
Mn	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03
Mg	0.01	—	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	—	—	0.01	0.01
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	2.94	2.97	2.94	2.95	2.93	3.02	3.04	3.00	3.05	3.03	3.05	2.97	3.01	3.01	3.05
And	60.66	48.58	53.46	54.21	62.18	50.97	52.63	60.82	54.41	51.43	49.15	58.33	45.28	51.26	53.60
Gro	37.30	49.95	44.56	43.83	35.46	47.46	45.87	37.94	43.52	47.02	48.90	40.28	52.91	46.96	45.03
Pyr+Spe+Ura+Alm	2.04	1.47	1.99	1.96	2.36	1.58	1.50	1.24	2.07	1.54	1.95	1.40	1.81	1.77	1.36

注：“—”低于检出限(BDL)；基于12个氧原子为标准计算。

经12个氧原子化学成分计算,铜厂沟石榴子石主要以钙铝榴石(Gro)和钙铁榴石(And)为主,含极少量镁铝榴石(Pyr)、锰铝榴石(Spe)、钙铬榴石(Ura)。早世代石榴子石(Grt I)主要端元组分为(And_{62.18}Gro_{35.46}—And_{45.28}Gro_{52.91}),晚世代石榴子石(Grt II)主要端元组分为(And_{63.82}Gro_{33.68}—And_{33.57}Gro_{64.18}),均为钙铝—钙铁榴石系列(图6)。

4.2 微量元素

铜厂沟石榴子石中Rb、Sr、Cs含量较低,仅少数分析点高于检出限(BDL,表2)。Grt I的U($0.51 \times 10^{-6} \sim 8.93 \times 10^{-6}$,平均 3.03×10^{-6})和Ce含量($3.86 \times 10^{-6} \sim 16.8 \times 10^{-6}$,平均 9.61×10^{-6})高于Grt II($U < 0.51 \times 10^{-6}$,Ce为 $0.75 \times 10^{-6} \sim 13.7 \times 10^{-6}$)。此外,Grt I的U含量从核部至边部逐渐降低(表2;图5a)。两个世代石榴子石微量元素变化与端元组分之间无明显相关性(图7)。

铜厂沟两个世代石榴子石稀土元素配分曲线均

为中稀土富集的驼峰型,但稀土总量($\sum \text{REE}$)差别较大,且轻/重稀土元素分异程度略有差别。Grt I的 $\sum \text{REE}$ 为 $21.5 \times 10^{-6} \sim 65.1 \times 10^{-6}$,LREE为 $17.0 \times 10^{-6} \sim 55.6 \times 10^{-6}$,HREE为 $3.03 \times 10^{-6} \sim 14.5 \times 10^{-6}$,LREE/HREE为 $3.49 \sim 9.06$;Eu表现出正异常, δEu 值为 $0.92 \sim 1.96$ (平均1.36)(图8)。相比于Grt I,Grt II石榴子石总稀土含量较低($\sum \text{REE} = 9.14 \times 10^{-6} \sim 56.8 \times 10^{-6}$)、轻稀土含量较低(LREE= $7.10 \times 10^{-6} \sim 39.1 \times 10^{-6}$)、重稀土含量变化更大(HREE= $0.35 \times 10^{-6} \sim 28.3 \times 10^{-6}$)。Grt II石榴子石LREE/HREE为 $0.47 \sim 35.0$, δEu 值为 $0.62 \sim 4.53$ (平均1.64)(图8)。

4.3 石榴子石U—Pb年龄

本次用于U—Pb定年的石榴子石样品为U含量较高的Grt I。LA-ICP-MS获得的主要同位素信号包括²³⁸U、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²³²Th等。为保证实验所测的石榴子石中U主要赋存于晶格中,使U—Pb定年结果能

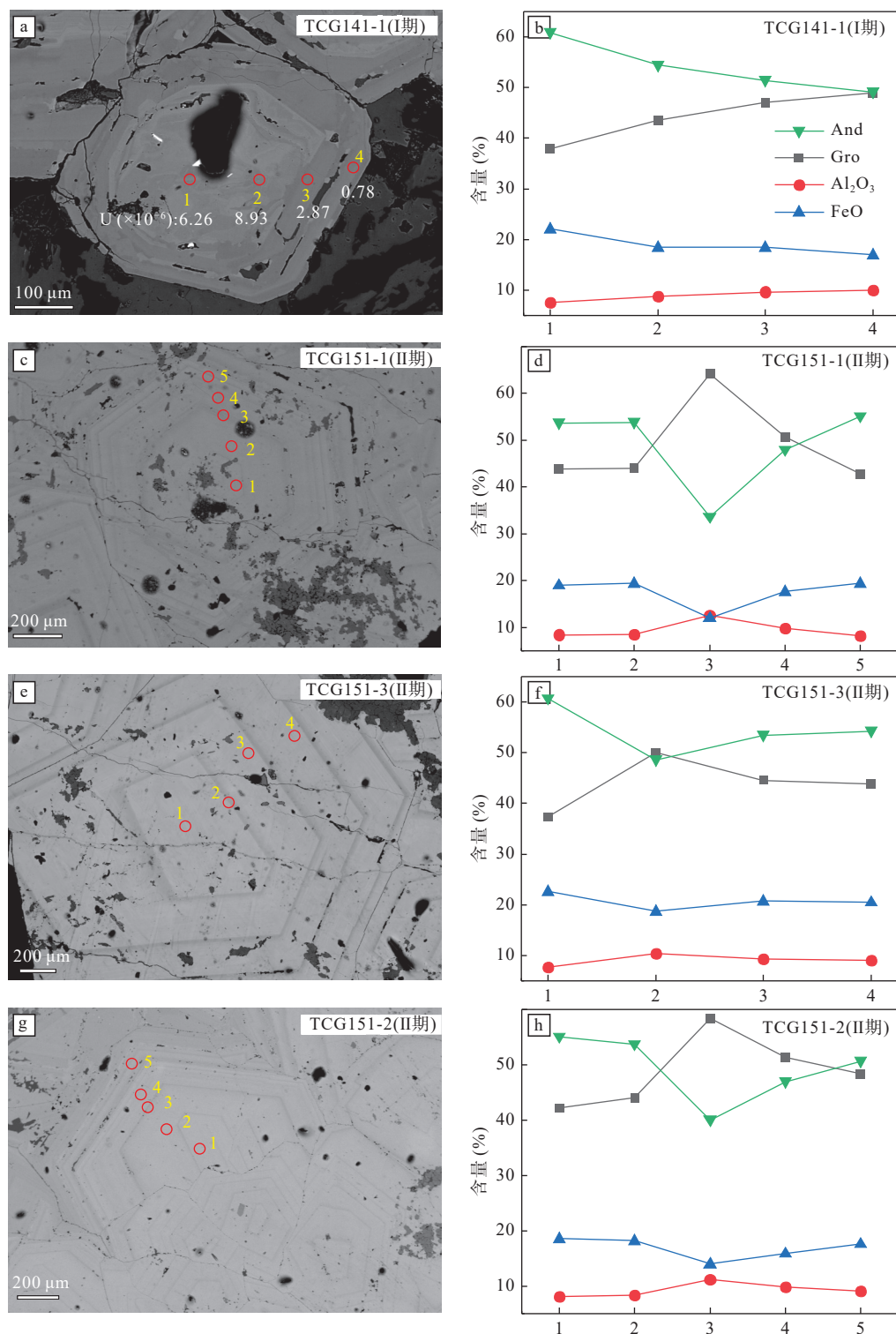
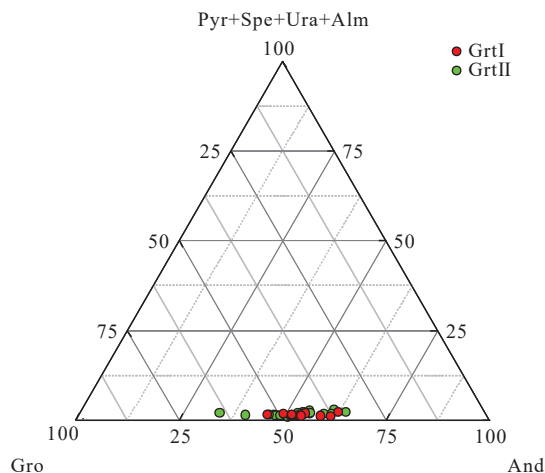


图 5 铜厂沟钼铜矿床中两类石榴子石成分变化示意图

Fig. 5 The composition variation diagrams of two generations of garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

够代表矿物的年龄,本研究在选点时尽量避开石榴子石中流体包裹体,信号采集时关注数据信号的平稳性,避免包裹体信号的干扰。本次分析共获得 39 组有效数据(表 3, 图 9),其中 Pb 含量为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times$

10^{-6} , 平均值为 0.22×10^{-6} ; Th 含量为 $0.15 \times 10^{-6} \sim 2.48 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.48×10^{-6} ; U 含量为 $0.49 \times 10^{-6} \sim 8.47 \times 10^{-6}$, 平均值为 1.84×10^{-6} ; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 值为 $0.06 \sim 13.2$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值为 $0.01 \sim 0.12$ 。采用 Tera-Wasserburg 图



Alm. 铁铝榴石; And. 钙铁榴石; Gro. 钙铝榴石; Pyr. 镁铝榴石;
Spe. 锰铝榴石; Ura. 钙铬榴石

图6 铜厂沟钼铜矿床中两类石榴子石端元组分三角图解
Fig. 6 The end member component diagrams of two generations of garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

进行不谐和年龄计算(Yuan et al., 2008; 刘益等, 2021; 王潇逸等, 2022; 李博等, 2023), 获得石榴子石样品的下交点年龄为(85.4±5.6)Ma (MSWD=0.91, n=39)。

5 讨论

5.1 矽卡岩化的形成时代与成矿意义

前人的研究表明, 三江地区区域成矿具有明显的多期性特征(Wang et al., 2014a; Tian et al., 2019; Huang et al., 2020): ①印支期斑岩 Cu 多金属成矿系统, 如普朗和雪鸡坪斑岩铜矿床。②燕山期斑岩 Mo-Cu 多金属成矿体系, 如红山-红牛和休瓦促斑岩钼铜矿床。③喜马拉雅期富碱斑岩 Mo-Cu 多金属成矿系统, 如玉龙斑岩铜矿床。虽然前人获得的辉钼矿 Re-Os 定年数据显示铜厂沟 Mo 矿化与燕山期成矿系统有关(李文昌等, 2012; He et al., 2019), 但是铜厂沟矽卡岩化的时代是否与矿区内 Mo 成矿时间一致仍有待验证。

铜厂沟矽卡岩产出与二叠纪黑泥哨组玄武岩与三叠纪北衙组灰岩接触带上和白垩纪花岗闪长斑岩与北衙组灰岩接触带上。文中获得矽卡岩中石榴子石的 LA-ICP-MS U-Pb 年龄为(85.4±5.6)Ma (图9), 直接限定了铜厂沟钼铜矿床中矽卡岩化的形成时代。该矽卡岩化年龄与矿区花岗闪长岩斑岩的侵位时代(82.9~87.6 Ma)(余海军等, 2015; Yang et al., 2017; 姚雪等, 2017; He et al., 2019)及矿体中辉钼矿的 Re-Os

年龄(84.9~86.8 Ma)(李文昌等, 2012; He et al., 2019)在误差范围内一致, 表明铜厂沟矽卡岩与白垩纪斑岩岩浆-热液活动密切相关, 而与二叠纪黑泥哨组玄武质岩浆活动无关。值得注意的是, 铜厂沟矽卡岩矿体, 如 KT1 矿体, 并未表现出与已知矿化斑岩体之间存在密切空间联系(图2a), 这与典型矽卡岩型矿床中常常发现侵入岩与矽卡岩没有直接接触关系的观察类似(Chang et al., 2019)。可能的解释为: 矽卡岩矿体深部存在未知的成矿岩体(图2b), 或区域性断裂 F₂ 是岩浆及相关成矿热液运移的重要通道, 将成矿热液从已知成矿岩体运移至现在位置。两种情况均支持铜厂沟矽卡岩是铜厂沟斑岩热液系统的一部分。

铜厂沟矽卡岩-斑岩 Mo-Cu 矿化事件(82.9~87.6 Ma)与义敦岛弧南部其他矿床, 如红山铜矿床(75~81 Ma)(Xu et al., 2007; 李文昌等, 2012; Meng et al., 2013; Peng et al., 2014; Zu et al., 2015)、休瓦促钼钨矿床(83~86 Ma)(Li et al., 2007)和热林钼钨铜矿床(~81 Ma)(Li et al., 2007)等白垩纪晚期钼钨铜多金属成矿作用是同时代的成矿作用(冷成彪, 2017), 指示义敦地区在晚白垩世发育区域性斑岩成矿事件。

前人研究认为斑岩成矿作用既可以发育在大洋岩石圈俯冲阶段, 又可以发生在陆陆碰撞相关环境中(Hou et al., 2015)。系统的地球化学研究揭示义敦岛弧内的诸多白垩纪岩体(如热林、红山和铜厂沟斑岩体)均具有加厚下地壳来源的埃达克岩属性(Wang et al., 2014a), 表明义敦岛弧南部在白垩纪晚期地壳厚度较大。根据区域构造演化研究结果, 义敦岛弧记录了白垩纪晚期拉萨-羌塘-昌都陆块与扬子陆块西缘的斜向碰撞过程, 义敦地区随后进入碰撞后的伸展环境(Wang et al., 2014a, 2014b; Yang et al., 2016)。因此, 铜厂沟及区域其他同时代矽卡岩-斑岩成矿作用属于典型的碰撞后斑岩成矿系统。

5.2 石榴子石元素替代机制

石榴子石的理想化学式可表示为 X₃Y₂Z₃O₁₂, 其中 X 位被 8 配位二价阳离子(如 Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ 或 Fe²⁺)占据, Y 位被 6 配位三价阳离子(如 Fe³⁺, Al³⁺ 或 Cr³⁺)占据(Gaspar et al., 2008), Z 位主要由 4 配位 Si⁴⁺ 占据。石榴子石中的稀土元素和其他微量元素主要以类质同象的方式替换二价阳离子(如 Ca²⁺, Mg²⁺)进入到石榴子石晶格中(McIntire, 1963; Zhai et al., 2014; 郁凡等, 2022)。类质同象替代过程受晶体化学条件控制, 需考虑电荷平衡和离子半径的限制。Mn²⁺和

表 2 铜厂沟矿床石榴子石 LA-ICP-MS 微量元素(10^{-6})测试结果统计表Tab. 2 Trace element analysis result (10^{-6}) of the Tongchanggou garnets by LA-ICP-MS

样号	TCG1-5-1-1					TCG1-5-1-2					TCG1-5-1-3				TCG1-5-1-4			
世代	II					II					II				II			
点位	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4
Mg	731	537	521	387	396	754	799	657	637	595	519	508	499	524	851	492	453	470
Ca	247 400	241 200	252 000	256 000	252 000	237 700	245 100	244 400	254 000	245 300	225 300	236 100	237 100	243 500	236 200	241 500	244 300	233 400
Sc	43.4	5.90	—	2.10	—	18.5	11.6	2.96	—	1.26	9.91	3.03	1.28	—	46.1	4.54	1.47	1.67
Ti	5 120	2000	2 620	2 120	1833	7 870	8 390	7 380	7 000	7 230	5 740	4 300	2 289	2 092	14 240	4 400	2 577	2 310
V	129	109	145	117	122	128	126	148	111	119	91.4	132	115	121	110	119	118	117
Cr	431	26.0	158	—	—	117	104	1 490	25.0	—	217	60.0	28.0	—	1 560	66.0	26.7	32.0
Mn	5 640	5 980	5 090	4 080	5 060	5 660	6 010	3 900	4 279	4 130	5 020	5 620	5 640	5 470	5 410	4 990	5 150	5 920
Fe	127 800	130 200	120 600	123 100	128 900	129 200	128 900	109 200	125 200	117 300	126 500	113 100	124 600	130 300	127 600	119 000	127 300	127 900
Co	—	—	—	—	—	0.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	4.70	—	0.98	—	—	0.35	—	0.70	—	0.54	—	—	—	—	0.61	—	—	—
Y	26.9	8.30	4.71	2.10	2.45	25.7	23.8	12.0	11.3	10.3	20.4	13.4	7.94	4.80	42.1	15.9	8.80	7.20
Zr	160	26.0	17.7	15.6	5.50	115	92.0	89.4	67.5	58.6	184	57.2	22.8	28.0	262	66.1	36.0	31.9
Nb	8.80	4.00	3.36	4.00	3.60	13.4	11.0	11.5	11.1	11.6	9.00	9.00	5.10	4.69	20.4	6.51	4.60	3.23
Mo	—	5.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs	—	—	—	—	—	0.19	—	—	0.43	—	—	—	—	—	0.28	—	—	—
Hf	10.4	—	—	—	—	4.99	3.16	1.50	2.16	1.20	4.36	1.55	—	—	13.0	1.40	0.85	—
Ta	1.46	—	0.22	0.16	—	1.15	1.02	0.80	0.72	0.61	0.76	0.66	0.30	0.21	4.80	0.59	0.17	0.33
W	5.90	5.53	8.10	6.00	8.60	5.03	4.12	3.94	4.87	5.30	7.40	5.50	6.91	9.00	6.60	8.10	6.90	7.00
Pb	—	—	1.91	—	—	0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	1.51	—	—	—
Th	1.01	0.46	0.21	0.56	0.41	0.24	0.22	—	0.19	0.18	0.62	—	1.56	2.04	—	—	1.27	1.08
U	0.36	0.31	—	0.20	—	0.32	0.31	0.27	0.23	0.27	0.33	0.15	0.22	0.26	0.51	0.23	0.10	0.16
La	4.90	0.15	—	—	0.18	—	—	—	—	—	0.23	—	0.14	0.21	—	—	0.20	—
Ce	13.7	2.10	3.05	4.70	4.57	1.74	1.05	1.20	2.19	1.98	3.73	1.14	3.54	4.46	1.55	1.53	4.05	3.01
Pr	2.27	0.72	0.99	1.35	1.51	0.71	0.46	0.58	0.79	0.57	1.39	0.38	1.21	1.32	0.65	0.56	1.30	1.05
Nd	13.1	8.20	8.20	9.80	9.70	5.99	4.50	5.10	6.90	7.00	9.30	3.70	9.30	11.8	5.40	4.83	10.6	9.60
Sm	3.87	2.22	2.17	1.65	1.53	3.13	2.56	1.85	3.17	2.91	3.26	2.63	2.82	2.15	4.93	1.50	3.10	2.41
Eu	1.25	1.02	0.65	1.00	0.93	0.82	0.74	0.85	0.81	0.66	0.80	0.67	0.79	1.26	0.71	0.63	1.17	0.59
Gd	3.24	1.20	1.71	1.23	1.49	3.79	3.25	3.44	3.62	3.63	2.94	2.17	1.94	1.80	6.00	2.33	2.30	2.45
Tb	0.59	0.26	0.22	—	0.15	0.86	0.50	0.48	0.66	0.46	0.39	0.41	0.21	0.22	1.00	0.47	0.31	0.14
Dy	5.30	1.64	1.12	0.58	0.44	4.63	4.09	2.50	2.24	2.03	2.99	2.79	1.34	0.93	6.89	2.67	1.55	1.36
Ho	0.82	0.28	0.16	—	—	1.05	0.77	0.40	0.53	0.40	0.60	0.52	0.28	0.18	1.46	0.59	0.30	0.33
Er	3.09	0.70	0.68	—	—	2.73	2.14	1.12	0.98	0.77	1.88	1.34	0.65	0.42	5.45	1.98	0.80	0.54
Tm	0.45	—	—	—	—	0.38	0.26	0.13	0.17	0.09	0.26	0.21	0.07	—	0.76	0.27	0.13	—
Yb	3.78	0.83	—	—	—	2.27	2.00	0.85	0.42	0.65	2.14	1.18	0.69	—	5.90	1.31	0.62	0.80
Lu	0.44	0.11	—	0.03	—	0.31	0.22	0.07	0.11	0.06	0.41	0.18	—	—	0.88	0.22	—	—
ΣREE	56.8	19.4	19.0	20.3	20.5	28.4	22.5	18.6	22.6	21.2	30.3	17.3	23.0	24.8	41.6	18.9	26.4	22.3
LREE	39.1	14.4	15.1	18.5	18.4	12.4	9.31	9.58	13.9	13.1	18.7	8.52	17.8	21.2	13.2	9.05	20.4	16.7
HREE	17.7	5.02	3.89	1.84	2.08	16.0	13.2	8.99	8.73	8.10	11.6	8.80	5.18	3.54	28.3	9.84	6.00	5.62
LREE/HREE	2.21	2.87	3.87	10.0	8.87	0.77	0.70	1.07	1.59	1.62	1.61	0.97	3.44	5.98	0.47	0.92	3.40	2.96
(La/Yb) _N	0.93	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	0.14	—	—	—	0.23	—
δEu	1.08	1.91	1.03	2.15	1.88	0.73	0.78	1.03	0.73	0.62	0.79	0.86	1.03	1.96	0.40	1.03	1.34	0.74
δCe	1.01	1.59	—	—	2.15	—	—	—	—	—	1.61	—	2.15	2.07	—	—	1.94	—

续表2

样号	TCG1-5-1-5				TCG1-4-1-1			TCG1-4-1-2				TCG1-1-2-1	TCG1-1-2-2		TCG1-1-2-3
世代	II				I			I				I	I		I
点位	5-1	5-2	5-3	5-4	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	1-1	2-1	2-2	3-1
Mg	501	377	419	392	419	644	835	522	885	868	842	1300	569	495	492
Ca	236700	237300	238400	232000	238100	240100	229500	235800	234000	239800	244900	241200	239600	238700	240700
Sc	—	—	—	—	2.00	—	—	—	1.55	1.66	—	1.53	3.93	1.52	4.97
Ti	2 168	1 463	1 589	1 203	2 750	4 870	2 820	2 369	4 070	4 560	3 560	4 060	4 220	4 030	3 580
V	107	92.8	107	113	126	88.5	87.4	225	373	181	104	100	115	9030	97.0
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	33	—	—	—	—	—	—
Mn	5 140	4 583	5 490	5 540	3 420	3 409	3 572	4 040	5 850	4 140	4 197	4 140	3 653	4 270	3 610
Fe	145 40	119 30	130 50	123 40	126 40	118 70	108 00	141 70	132 70	121 70	102 30	116 300	107 10	111 40	121 300
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
Co	—	0.18	—	—	1.71	3.08	2.49	4.60	5.20	4.30	2.80	5.50	2.67	3.60	2.96
Ni	—	—	0.59	—	—	11.1	5.10	—	7.20	7.20	—	9.30	6.10	5.20	5.70
Sr	—	—	—	—	—	1.38	0.68	—	11.0	2.30	2.21	3.80	0.84	0.66	0.52
Y	4.97	4.11	3.21	2.02	5.57	6.47	4.29	5.05	6.06	8.90	4.85	8.60	22.0	8.00	18.1
Zr	17.8	8.30	7.20	5.80	19.7	24.1	23.4	22.9	48.7	54.3	36.2	45.5	67.0	50.5	43.6
Nb	3.96	2.93	2.14	2.17	4.20	4.11	2.38	4.26	9.10	8.10	2.15	2.26	0.87	2.07	2.74
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	32.0	—	—	—
Cs	0.26	—	—	—	—	—	—	—	2.48	0.35	—	—	—	—	—
Hf	—	—	—	—	0.73	0.26	—	—	1.39	0.85	—	0.71	0.83	0.60	0.69
Ta	—	0.11	0.10	—	0.27	0.39	0.25	0.17	0.28	0.53	0.24	0.17	—	0.24	0.22
W	35.3	13.8	16.5	13.5	3.00	0.45	—	9.60	3.66	—	0.28	0.58	—	0.26	0.98
Pb	0.68	2.58	—	0.16	—	—	0.79	—	7.40	1.80	—	—	—	—	—
Th	1.09	—	0.21	0.19	0.34	0.70	0.33	0.84	1.15	0.36	0.28	2.66	0.81	0.16	0.50
U	0.38	0.15	0.18	0.22	3.50	3.45	0.51	6.26	8.93	2.87	0.78	1.99	1.92	1.40	1.61
La	0.50	0.24	—	0.13	1.10	1.07	0.82	1.87	1.71	0.86	0.46	4.00	1.54	0.80	1.15
Ce	8.67	3.17	4.24	3.23	10.6	12.9	8.08	11.3	10.9	6.80	3.86	16.8	13.3	10.6	13.1
Pr	2.51	0.62	1.03	0.94	2.95	3.36	2.05	2.83	1.82	1.90	1.04	3.99	3.60	3.58	3.85
Nd	12.9	2.64	7.31	6.10	19.4	20.5	14.2	15.2	10.8	10.6	8.70	25.0	25.0	21.7	28.0
Sm	1.91	—	0.57	1.14	2.53	4.11	2.67	2.27	1.40	2.78	2.34	4.15	5.68	3.76	4.63
Eu	0.97	0.49	0.92	0.71	1.13	1.45	0.97	1.03	0.70	1.09	0.64	1.64	1.42	1.17	1.81
Gd	1.03	—	0.78	—	1.23	2.54	2.04	1.68	1.25	2.12	1.74	2.64	3.91	2.19	4.04
Tb	0.11	—	—	—	0.20	0.39	0.13	0.21	0.26	0.27	0.19	0.45	0.64	0.37	0.52
Dy	1.38	0.61	0.64	—	1.20	1.66	0.78	1.20	0.94	1.34	1.20	1.62	3.78	1.86	3.46
Ho	0.18	0.12	—	—	0.14	0.17	—	0.24	0.29	0.45	0.19	0.29	0.68	0.20	0.64
Er	—	0.49	0.28	0.35	0.73	0.76	0.28	0.55	0.58	1.08	0.68	0.94	2.74	0.46	1.93
Tm	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11	0.28	0.08	0.21
Yb	1.10	0.85	—	—	0.66	0.37	—	0.41	0.75	0.50	0.48	0.34	2.19	—	1.61
Lu	0.12	—	0.07	—	—	—	—	0.07	0.09	0.15	—	0.10	0.28	—	0.24
ΣREE	31.5	9.23	15.8	12.6	41.8	49.2	32.0	38.9	31.5	29.9	21.5	62.1	65.0	46.8	65.1
LREE	27.5	7.16	14.1	12.3	37.7	43.4	28.8	34.5	27.3	24.0	17.0	55.6	50.5	41.6	52.5
HREE	4.00	2.07	1.77	0.35	4.16	5.89	3.23	4.35	4.17	5.90	4.48	6.49	14.5	5.16	12.7
LREE/HREE	6.90	3.45	7.94	35.0	9.06	7.36	8.92	7.93	6.55	4.07	3.80	8.56	3.49	8.06	4.15
(La/Yb) _N	0.33	0.20	—	—	1.20	2.07	—	3.27	1.64	1.23	0.69	8.44	0.50	—	0.51
δEu	2.11	—	4.22	—	1.96	1.37	1.27	1.61	1.62	1.37	0.97	1.51	0.92	1.25	1.28
δCe	1.90	2.01	—	2.25	1.44	1.66	1.53	1.20	1.51	1.30	1.37	1.03	1.38	1.54	1.52

续表2

样号	TCG1-5-1-6							TCG1-5-1-7										TCG1-5-1-8	
世代	Ⅱ							Ⅱ										Ⅱ	
点位	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-9	7-10	8-1	
La	0.15	0.18	0.18	0.19	0.16	0.17	0.11	0.07	0.11	0.11	0.09	0.10	0.16	0.14	0.08	0.09	0.12	0.05	
Ce	3.17	3.45	3.72	3.19	3.24	3.29	2.74	2.05	2.70	2.32	1.63	2.48	3.16	3.32	2.57	2.03	2.65	1.41	
Pr	1.00	0.97	1.12	1.00	0.91	0.92	0.85	0.77	0.88	0.83	0.61	0.87	0.97	1.13	0.87	0.75	0.89	0.51	
Nd	6.27	6.64	6.77	6.25	6.05	6.35	5.21	5.81	6.57	6.10	4.97	6.64	7.19	7.68	6.98	6.08	6.70	4.80	
Sm	0.96	1.03	0.92	1.02	0.92	1.18	0.87	1.11	1.52	1.38	1.62	1.46	1.98	1.72	1.51	1.48	2.29	2.16	
Eu	0.80	0.80	0.82	0.73	0.72	0.82	0.63	0.69	0.65	0.68	0.54	0.66	0.67	0.66	0.80	0.68	0.73	0.71	
Gd	0.45	0.49	0.33	0.32	0.35	0.34	0.42	0.78	0.93	0.98	1.83	1.35	1.71	1.30	0.91	1.11	1.86	2.85	
Tb	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.11	0.12	0.13	0.29	0.20	0.21	0.19	0.10	0.10	0.20	0.35	
Dy	0.18	0.15	0.09	0.10	0.15	0.13	0.28	0.55	0.70	0.79	1.87	0.97	1.26	1.02	0.50	0.62	1.19	1.68	
Ho	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.10	0.12	0.14	0.37	0.19	0.23	0.18	0.07	0.11	0.24	0.20	
Er	0.04	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.12	0.29	0.29	0.35	1.05	0.52	0.58	0.55	0.15	0.28	0.66	0.54	
Tm	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04	0.14	0.08	0.07	0.05	0.02	0.04	0.09	0.05	
Yb	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.15	0.24	0.23	0.34	0.95	0.44	0.54	0.36	0.17	0.20	0.54	0.25	
Lu	—	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.15	0.06	0.06	0.05	0.02	0.03	0.08	0.05	
ΣREE	13.1	13.8	14.0	13.0	12.6	13.4	11.5	12.6	14.9	14.2	16.1	16.0	18.8	18.4	14.8	13.6	18.2	15.6	
LREE	12.4	13.1	13.5	12.4	12.0	12.7	10.4	10.5	12.4	11.4	9.45	12.2	14.1	14.7	12.8	11.10	13.4	9.6	
HREE	0.74	0.74	0.51	0.56	0.64	0.62	1.08	2.12	2.45	2.80	6.65	3.80	4.66	3.70	1.93	2.50	4.86	5.96	
LREE/HREE	16.6	17.7	26.6	22.0	18.7	20.7	9.61	4.95	5.06	4.08	1.42	3.22	3.03	3.96	6.64	4.44	2.75	1.61	
(La/Yb) _N	5.81	11.7	4.23	3.46	3.23	4.00	0.54	0.22	0.34	0.23	0.06	0.16	0.21	0.28	0.36	0.33	0.15	0.15	
δEu	3.75	3.43	4.53	3.96	3.89	3.98	3.17	2.25	1.66	1.80	0.95	1.44	1.12	1.35	2.09	1.61	1.08	0.87	
δCe	1.98	2.03	2.05	1.80	2.07	2.02	2.17	2.14	2.12	1.89	1.76	2.07	1.97	2.04	2.33	1.90	2.03	2.16	

样号	TCG1-5-1-8						TCG1-5-1-9									TCG1-5-1-10			
世代	Ⅱ						Ⅱ									Ⅱ			
点位	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	9-9	10-1	10-2	10-3	10-4	
La	0.04	0.04	0.04	0.09	0.03	0.09	0.15	0.20	0.14	0.13	0.07	0.14	0.15	0.13	0.08	0.12	0.07	0.02	
Ce	1.16	1.15	0.75	1.53	0.87	2.34	2.39	3.91	3.31	2.49	1.96	2.47	2.54	2.55	1.99	2.12	1.33	0.63	
Pr	0.42	0.49	0.37	0.56	0.37	0.78	0.76	1.10	1.07	0.83	0.71	0.75	0.79	0.76	0.70	0.75	0.53	0.34	
Nd	3.58	4.30	3.49	4.74	3.64	5.66	6.02	6.35	6.88	5.84	5.46	5.62	5.64	5.61	5.37	5.43	4.87	3.88	
Sm	1.56	1.64	1.84	2.29	1.92	1.28	1.66	1.10	1.36	1.33	1.51	1.27	1.42	1.31	1.73	1.92	2.49	2.40	
Eu	0.69	0.72	0.61	0.70	0.71	0.70	0.73	0.61	0.75	0.70	0.81	0.70	0.67	0.59	0.73	0.83	0.66	0.72	
Gd	1.88	2.26	2.27	2.51	2.53	1.06	1.32	0.73	1.07	1.30	1.32	1.33	1.05	0.96	1.29	2.30	2.81	0.86	
Tb	0.26	0.31	0.40	0.34	0.43	0.12	0.18	0.08	0.14	0.14	0.19	0.16	0.13	0.10	0.12	0.29	0.50	0.08	
Dy	1.38	1.97	2.76	1.47	2.95	0.66	0.83	0.39	0.79	0.81	1.01	0.90	0.68	0.53	0.54	1.18	3.55	0.15	
Ho	0.19	0.31	0.49	0.22	0.53	0.10	0.14	0.04	0.10	0.14	0.19	0.13	0.10	0.08	0.09	0.17	0.62	0.01	
Er	0.42	0.95	1.39	0.47	1.19	0.20	0.33	0.14	0.22	0.26	0.65	0.27	0.26	0.18	0.11	0.38	1.57	0.01	
Tm	0.03	0.08	0.16	0.04	0.19	0.04	0.04	0.01	0.03	0.03	0.06	0.04	0.03	0.02	0.03	0.05	0.23	—	
Yb	0.20	0.60	1.07	0.38	1.03	0.16	0.22	0.08	0.12	0.25	0.50	0.21	0.14	0.15	0.17	0.29	1.33	0.04	
Lu	0.03	0.09	0.14	0.03	0.12	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.07	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.18	—	
ΣREE	11.8	14.9	15.8	15.4	16.5	13.2	14.8	14.7	16.0	14.3	14.5	14.0	13.6	13.0	13.0	15.9	20.7	9.14	
LREE	7.45	8.35	7.10	9.92	7.54	10.9	11.7	13.3	13.5	11.3	10.5	11.0	11.2	11.0	10.6	11.2	9.95	7.99	
HREE	4.37	6.58	8.67	5.46	8.97	2.35	3.09	1.47	2.50	2.97	3.99	3.07	2.41	2.03	2.36	4.69	10.8	1.15	
LREE/HREE	1.70	1.27	0.82	1.82	0.84	4.61	3.80	9.00	5.44	3.82	2.64	3.57	4.65	5.39	4.50	2.38	0.92	6.95	
(La/Yb) _N	0.14	0.05	0.03	0.17	0.02	0.41	0.49	1.82	0.86	0.39	0.09	0.47	0.79	0.64	0.34	0.29	0.04	0.36	
δEu	1.23	1.15	0.91	0.90	0.99	1.84	1.52	2.07	1.91	1.63	1.76	1.64	1.69	1.59	1.49	1.20	0.76	1.54	
δCe	2.19	1.94	1.47	1.65	2.00	2.16	1.72	2.07	2.07	1.83	2.22	1.89	1.81	1.98	2.09	1.74	1.68	1.92	

续表2

样号	TCG1-5-1-10	TCG1-1-2-4																
世代	II	I																
点位	10-5	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11	4-12	4-13	4-14	4-15	4-16	4-17
La	0.04	0.69	0.81	0.66	0.69	0.61	0.81	2.04	0.72	0.67	0.73	0.76	0.53	0.51	0.61	0.64	0.69	0.75
Ce	1.03	9.27	10.7	7.98	8.97	8.54	9.96	10.5	9.62	9.27	9.09	8.44	7.13	6.63	9.07	8.90	8.90	7.85
Pr	0.47	2.82	3.28	2.71	2.83	2.79	2.93	2.57	3.18	2.92	3.12	2.64	2.36	2.08	2.94	2.83	2.64	2.22
Nd	4.90	18.5	19.2	17.7	19.5	19.4	17.8	16.3	21.4	19.5	22.0	15.1	14.6	11.7	20.7	19.1	15.4	15.7
Sm	2.22	3.21	3.59	3.26	3.79	3.53	3.70	2.68	3.82	3.93	3.95	3.01	1.96	1.65	4.64	3.64	2.50	3.13
Eu	0.67	1.16	1.21	1.16	1.25	1.20	1.08	1.01	1.29	1.27	1.39	0.87	1.03	0.74	1.38	1.10	0.99	1.03
Gd	3.15	2.04	2.13	2.02	2.54	2.10	2.50	1.53	2.15	2.65	2.24	1.51	1.65	1.30	2.74	2.11	1.72	2.05
Tb	0.46	0.25	0.21	0.21	0.36	0.24	0.33	0.23	0.28	0.31	0.26	0.18	0.17	0.14	0.35	0.23	0.22	0.25
Dy	3.37	1.13	1.22	1.20	2.16	1.04	2.44	1.22	1.39	1.85	1.38	0.88	0.97	0.80	2.07	1.23	1.20	1.60
Ho	0.63	0.24	0.22	0.22	0.43	0.19	0.51	0.19	0.23	0.35	0.26	0.18	0.14	0.14	0.35	0.23	0.20	0.30
Er	1.75	0.56	0.49	0.54	1.32	0.49	1.48	0.43	0.62	0.88	0.64	0.43	0.48	0.32	0.74	0.54	0.46	0.85
Tm	0.27	0.07	0.07	0.07	0.18	0.08	0.19	0.08	0.06	0.14	0.08	0.06	0.04	0.03	0.13	0.06	0.06	0.11
Yb	1.71	0.43	0.40	0.40	1.00	0.46	1.39	0.40	0.37	0.83	0.55	0.40	0.35	0.27	0.62	0.32	0.52	0.85
Lu	0.21	0.07	0.05	0.07	0.17	0.05	0.18	0.04	0.05	0.12	0.08	0.04	0.05	0.04	0.08	0.05	0.06	0.12
ΣREE	20.8	40.5	43.6	38.2	45.2	40.7	45.4	39.2	45.2	44.7	45.7	34.5	31.4	26.4	46.4	41.0	35.6	36.8
LREE	9.29	35.7	38.8	33.5	37.1	36.1	36.3	35.1	40.0	37.5	40.2	30.8	27.6	23.3	39.3	36.2	31.1	30.7
HREE	11.6	4.78	4.79	4.73	8.16	4.65	9.03	4.12	5.14	7.14	5.49	3.68	3.85	3.03	7.08	4.77	4.44	6.13
LREE/HREE	0.80	7.47	8.09	7.08	4.54	7.75	4.02	8.52	7.79	5.26	7.33	8.36	7.17	7.69	5.55	7.60	7.01	5.01
(La/Yb) _N	0.02	1.15	1.43	1.18	0.49	0.95	0.42	3.66	1.42	0.58	0.95	1.36	1.07	1.37	0.71	1.43	0.95	0.63
δEu	0.78	1.39	1.34	1.38	1.23	1.35	1.09	1.52	1.38	1.20	1.43	1.24	1.76	1.55	1.18	1.21	1.45	1.24
δCe	1.79	1.63	1.61	1.47	1.58	1.60	1.59	1.13	1.56	1.63	1.47	1.46	1.56	1.58	1.66	1.62	1.61	1.49

注：“-” 低于检出限(BDL)。

Eu²⁺均与石榴子石中的 Ca²⁺具有相同的电价和相近的离子半径($r_{Mn^{2+}}=0.99 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}}=1.12 \text{ \AA}$, $r_{Eu^{2+}}=1.25 \text{ \AA}$), 故可以直接替代 Ca²⁺进入石榴子石中。铜厂沟石榴子石 Mn²⁺与 Ca²⁺之间存在明显的负相关关系(图 10a), 表明铜厂沟石榴子石中的 Mn²⁺主要等价取代 Ca²⁺离子。此外, 铜厂沟石榴子石的 REE 和 Y 含量之间存在明显的正相关性(图 10b), 指示 REE 和 Y 具有相似的替代机制。REE³⁺和 Y³⁺与石榴子石中 Ca²⁺离子半径接近($r_{REE^{3+}}=0.98 \sim 1.16 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{2+}}=1.12 \text{ \AA}$), 但电价不同, 需要耦合替代机制来维持电荷平衡。前人的研究表明, 电荷平衡可能通过以下机制来实现(Enami et al., 1995; Gaspar et al., 2008; Grew et al., 2010; Carlson, 2012):

机制(1): $[X^{2+}]^{VIII}_{-1}[REE^{3+}]^{VIII}_{+1}[Si^{4+}]^{IV}_{-1}[Z^{3+}]^{IV}_{+1}$

机制(2): $[X^{2+}]^{VIII}_{-2}[X^{+}]^{VIII}_{+1}[REE^{3+}]^{VIII}_{+1}$

机制(3): $[X^{2+}]^{VIII}_{-3}[]^{VIII}_{+1}[REE^{3+}]^{VII}_{+2}$

机制(4): $[X^{2+}]^{VIII}_{-1}[REE^{3+}]^{VIII}_{+1}[Y^{3+}]^{VI}_{-1}[Y^{2+}]^{VI}_{+1}$

式中: X⁺主要被 Na⁺替代; X²⁺主要以 Ca²⁺为主; Z³⁺以 Al³⁺或 Fe³⁺为主; Y³⁺主要被 Al³⁺取代; Y²⁺代表 Mg²⁺或 Fe²⁺; [] 代表 Ca 的空位, VIII、VI 和 IV 分别代表 8、

6 和 4 个配位。

LA-ICP-MS 分析结果显示, 铜厂沟石榴子石的 ΣREE 含量和总 Al 量呈负相关关系(图 11a), 但与 Fe³⁺显示一定的正相关性(图 11d)。另外, 根据电子探针分析结果, 铜厂沟石榴子石的 Si 和 Al+Fe 虽然无明显的相关趋势(图 10d), 但其 Al+Fe 和 Ca+Mn+Mg 呈现显著的负相关关系(图 10c)。上述观察表明机制(1)是 REE 进入石榴子石的重要替代机制之一。如果 REE³⁺通过机制(2)进入石榴子石中则会形成含钠的石榴子石(Enami et al., 1995; Ding et al., 2018)。然而, 铜厂沟石榴子石中 Na₂O 含量太低, 几乎低于检出限, 因此可以排除机制(2)作为 REE³⁺进入铜厂沟石榴子石晶格的替代机制。铜厂沟两期石榴子石的 ΣREE 与 Ca 含量之间没有明显的线性关系(图 10b), 表明机制(3)也不是 REE³⁺掺入石榴子石晶格的主要机制。ΣREE 和 Mg 的协变图显示(图 10c), Grt I 中 ΣREE 和 Mg 具有负相关关系, 而 Grt II 中 ΣREE 与 Mg 具有正相关关系(图 11c), 指示机制(4)可能也是 Grt II 石榴子石中稀土元素替换机制。

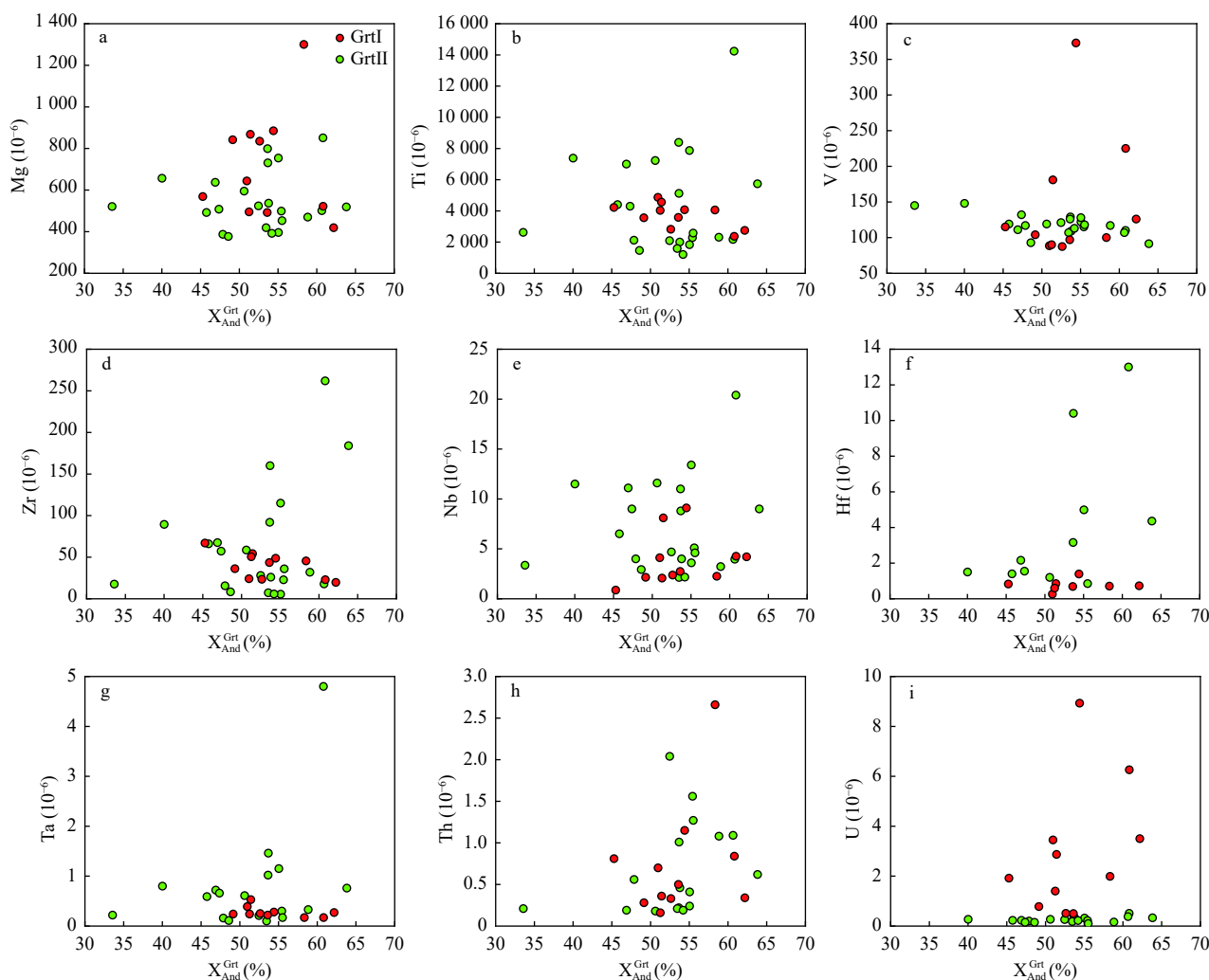


图7 铜厂沟钼铜矿床中两类石榴子石微量元素组成图解

Fig. 7 Diagrams of trace element compositions of two generations of the garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

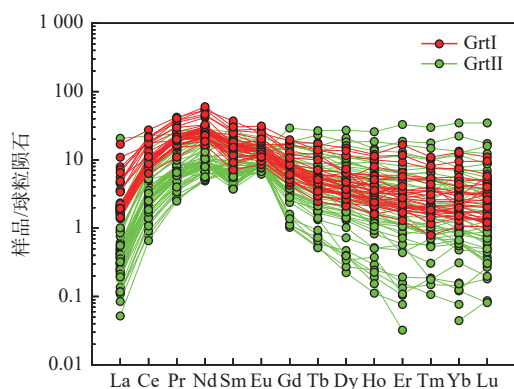
图8 铜厂沟钼铜矿床中两类石榴子石稀土元素配分图
(标准化值据 Sun et al., 1989)

Fig. 8 Chondrite-normalized REE patterns of two generations of garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

5.3 石榴子石形成条件和环境

U 是热液流体中的变价元素, 在氧化条件下易被

氧化为 U^{6+} , 在还原条件下为 U^{4+} (Smith et al., 2004)。 U^{6+} 离子半径为 $0.73\text{\AA}$, 相比之下, U^{4+} 的离子半径 ($1.0\text{\AA}$) 更接近 Ca^{2+} ($1.12\text{\AA}$), 所以 U^{4+} 比 U^{6+} 更易进入石榴子石晶格中 Ca^{2+} 的位置 (Shannon, 1976; Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008)。因此, 石榴子石中 U 含量可以有效指示流体的氧化还原条件的变化 (Zhang et al., 2017)。流体氧逸度 (f_{O_2}) 的降低可以降低 U 的溶解度, 促使 U^{4+} 进入石榴子石晶体中 (Smith et al., 2004)。铜厂沟 Grt I 的 U 含量从核部至边部依次降低 (图 5a), 指示形成 Grt I 石榴子石流体的氧逸度逐渐升高。同时, Grt II 的 U 含量明显低于 Grt I (图 12), 暗示 Grt II 形成时的氧逸度高于 Grt I。此外, Grt II 中 U 含量整体较低, 未发现系统性变化。前人研究提出钙铁石榴子石相比于钙铝石榴子石更易在高氧逸度的条件下形成 (赵斌等, 1983; 梁祥济等, 1994; Misra, 2000; 郑震等,

表 3 铜厂沟钼铜矿床石榴子石原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年结果统计表

Tab. 3 LA-ICP-MS U-Pb isotope data for garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

测点	Pb	Th	U	同位素比值						年龄 (Ma)	
	(×10 ⁻⁶)			²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	1 s%	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	1 s%	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1 s%	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2 s
1	1.25	0.60	8.47	0.481 7	9.934 2	3.270 6	19.378 8	0.036 8	11.366 7	230	50
2	1.05	0.59	3.63	0.716 9	5.778 4	6.845 9	6.932 4	0.069 6	5.670 4	432	47
3	0.95	0.80	5.46	0.664 6	5.934 0	3.873 5	4.764 3	0.045 8	5.204 5	288	29
4	0.38	0.32	1.25	1.170 7	20.832 8	13.155 6	9.215 6	0.115 6	11.033 1	684	139
5	0.17	0.41	2.71	0.379 7	60.075 5	1.073 6	24.650 7	0.019 2	15.832 4	121	38
6	0.12	0.21	1.79	0.215 9	27.136 8	0.311 7	28.942 9	0.014 7	7.874 8	94	15
7	0.08	0.49	1.08	0.586 3	35.722 5	1.045 7	26.589 8	0.021 3	10.494 0	143	32
8	0.06	0.36	0.96	0.314 5	62.157 5	0.268 2	74.493 7	0.019 9	10.201 0	126	25
9	0.25	0.35	1.53	0.573 1	19.268 9	3.195 1	20.320 8	0.039 6	18.288 9	243	82
10	0.12	2.48	1.81	0.201 5	32.400 8	0.357 2	23.813 8	0.015 8	7.973 1	101	16
11	0.17	0.40	1.13	0.489 1	22.944 2	3.945 8	15.861 9	0.043 2	10.725 8	269	56
12	0.11	1.08	0.49	1.105 8	11.476 8	7.678 8	9.467 1	0.068 4	7.697 0	422	63
13	0.15	0.53	1.27	0.561 1	19.584 7	2.222 3	11.358 4	0.034 3	9.261 1	215	39
14	0.08	0.29	1.11	0.220 1	33.121 3	0.681 3	23.807 1	0.020 3	10.089 7	129	26
15	0.10	0.31	1.49	0.234 9	41.405 6	0.413 0	27.939 1	0.016 6	9.008 2	106	19
16	0.07	0.24	1.24	0.308 9	31.635 7	0.485 5	29.375 7	0.015 7	11.182 6	100	22
17	0.11	0.30	1.25	0.225 1	40.477 5	0.751 8	23.089 1	0.023 2	10.025 3	147	29
18	0.07	0.17	1.31	0.218 8	55.939 1	0.246 7	54.141 5	0.013 1	14.252 6	84	24
19	0.18	0.32	1.50	0.243 9	49.701 3	2.492 1	21.493 9	0.030 0	14.231 5	188	53
20	0.08	0.27	1.42	0.138 2	66.298 0	0.115 7	81.816 8	0.013 0	13.280 1	82	22
21	0.07	0.40	1.31	0.044 0	287.177 6	0.445 4	33.711 3	0.012 7	13.524 8	86	24
22	0.27	0.87	1.54	0.622 4	18.777 6	4.754 8	11.885 4	0.050 6	9.187 2	315	57
23	0.07	0.24	1.22	0.023 4	628.878 8	0.186 3	72.276 4	0.015 9	11.926 0	101	24
24	0.06	0.20	1.26	—	—	0.215 0	60.743 2	0.012 9	12.263 7	82	20
25	0.09	0.27	1.66	0.140 0	52.008 9	0.070 4	117.268 9	0.013 4	12.240 9	85	21
26	0.12	0.26	1.51	0.085 7	103.047 9	0.340 4	38.653 6	0.019 6	12.490 5	124	31
27	0.08	0.22	1.28	0.482 7	33.440 8	1.093 7	18.738 8	0.016 4	10.690 5	104	22
28	0.09	0.18	1.35	0.084 0	191.941 9	0.357 3	40.899 5	0.016 1	11.306 9	102	23
29	0.09	0.21	1.72	0.078 5	121.898 5	0.059 1	153.765 3	0.012 9	12.877 6	83	21
30	0.07	0.26	1.23	—	—	0.453 7	34.116 2	0.016 0	13.335 4	101	27
31	0.30	0.24	1.22	0.871 1	21.482 1	4.457 6	20.719 5	0.044 0	14.523 4	273	76
32	0.08	0.24	1.42	0.039 9	197.874 0	0.153 2	78.864 5	0.014 3	10.948 2	91	20
33	0.10	1.57	1.47	0.469 1	32.573 9	0.708 9	24.198 8	0.018 2	11.336 2	115	26
34	0.13	0.38	1.29	0.440 8	26.737 9	1.422 5	18.937 6	0.024 4	10.924 8	154	33
35	0.09	0.24	1.32	0.529 9	27.816 5	1.014 7	18.334 4	0.017 8	11.898 5	113	27
36	0.07	0.15	0.96	0.244 2	48.818 0	0.641 9	37.669 0	0.018 8	11.639 3	119	28
37	0.09	0.29	0.93	—	—	1.053 9	23.026 2	0.024 8	11.292 2	157	35
38	0.10	0.22	1.40	0.371 8	37.077 6	0.192 2	89.647 4	0.015 0	15.609 5	95	30
39	0.09	0.29	1.45	0.113 7	110.428 9	0.387 3	33.979 8	0.015 2	10.390 0	97	20

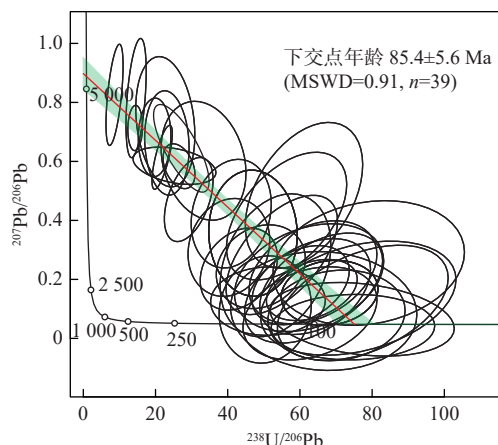


图 9 铜厂沟钼铜矿床中石榴子石
LA-ICP-MS U-Pb 定年结果图

Fig. 9 Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

2012; 张银平等, 2022), 故而石榴子石钙铁和钙铝端元组成也可用来指示流体氧逸度变化。然而, 铜厂沟两期石榴子石的钙铁和钙铝端元组成相似(图 6), 暗示主量成分并不能有效区分铜厂沟两期石榴子石氧逸度的差别。

前人研究认为钙铝石榴倾向于在酸性介质结晶, 而钙铁石榴易在中性流体中形成, 因此石榴子石端元组分可用于区分成矿流体的酸碱度(艾永富等, 1981; Meinert et al., 2005)。另外, 石榴子石稀土分异程度与流体 pH 密切相关, 即弱酸性流体常具有轻稀土富集、重稀土亏损、Eu 正异常的特征, 而近中性流体则表现出轻稀土亏损、重稀土富集、Eu 负异常或无异常等(Bau, 1991; Fu et al., 2018; 洪东铭等, 2020)。虽然 Eu 在流体中是变价元素, 但是有研究表明 pH 值对 Eu 地球化学行为的影响高于氧逸度(Haas, 1995)。因此, 稀土配分模式和 Eu 异常特征可以有效制约流体 pH 变化。铜厂沟钼铜矿床中两期石榴子石的端元组成类似(图 6), 暗示形成铜厂沟两期石榴子石的流体的 pH 值接近。然而, 稀土配分模式和 Eu 异常特征表明形成铜厂沟两期石榴子石流体的酸碱度变化更为复杂。具体而言, 铜厂沟 Grt I 石榴子石具有轻稀土富集、重稀土轻微亏损的配分模式和轻微的 Eu 正异常($\delta\text{Eu}=0.92\sim 1.96$, 均值为 1.36)(图 8、图 13), 指示形成 Grt I 石榴子石的流体具有弱酸性特征。相比之下, 铜厂沟 Grt II 石榴子石的轻稀土含量更低、重稀土变

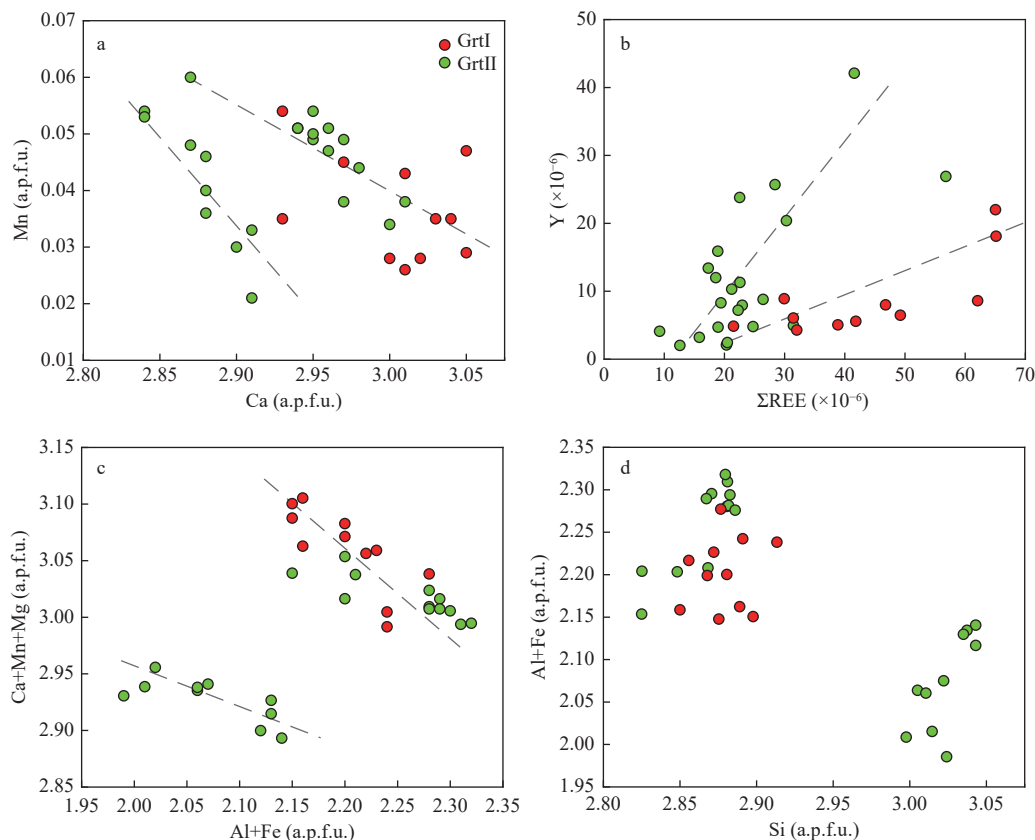


图 10 铜厂沟石榴子石 Ca 与 Mn、总 REE 与 Y、Al+Fe 与 Ca+Mn+Mg、Si 与 Al+Fe 协变图

Fig. 10 Co-variations of Ca and Mn, total REE and Y, Al+Fe and Ca+Mn+Mg, Si and Al+Fe

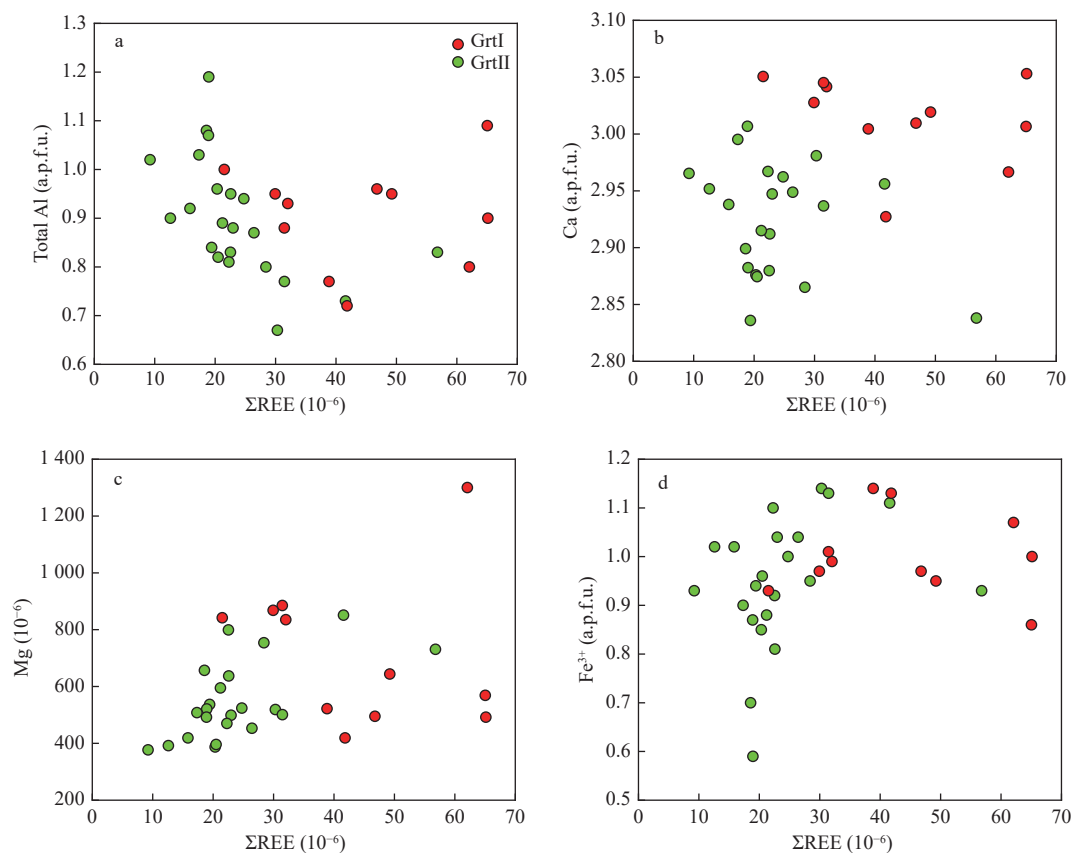


图 11 铜厂沟钼铜矿床中石榴子石总 REE 与总 Al、Fe³⁺、Mg 和 Ca 的关系图

Fig. 11 Plots of total REE against total Al, Fe³⁺, Mg and Ca for the garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

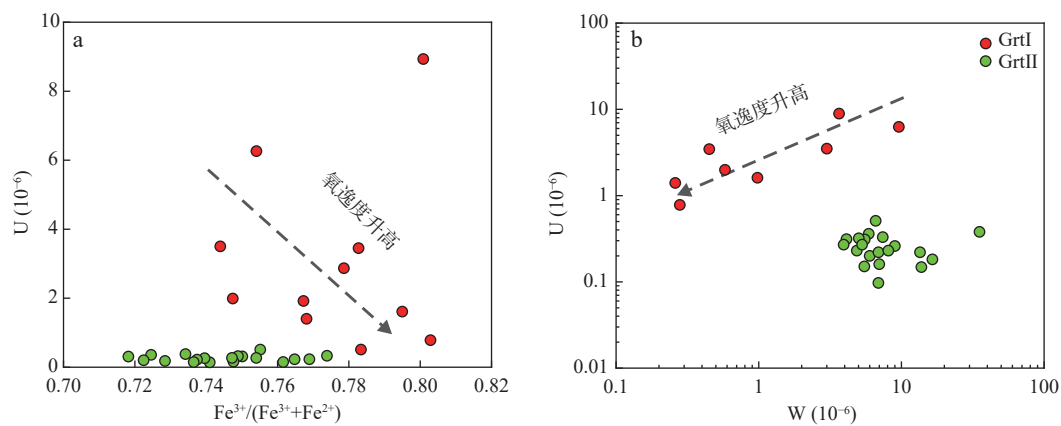


图 12 铜厂沟钼铜矿床中石榴子石中 Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺)-U 和 W-U 关系图

Fig. 12 Plots of Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺)-U and W-U for the garnets from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

化范围较大、Eu 异常变化较大($\delta\text{Eu}=0.62\sim 4.53$, 均值为 1.64)(图 8、图 13), 表明形成 Grt II 石榴子石的流体的 pH 值变化较大, 与 Grt II 石榴子石发育显著震荡环带的现象相符。值得注意的是, Grt II 的 Eu 异常值峰值与 Grt I 接近(图 13), 表明大部分 Grt II 石榴子石颗粒仍形成于弱酸性环境。

铜厂沟 Grt I 石榴子石多为半自形晶, 在结构上不

具有明显的震荡环带, 且从核部到边部的主量成分较为均一(图 5)。铜厂沟 Grt I 石榴子石中缺乏震荡环带的特征与区域上同时代的红山-红牛斑岩-矽卡岩铜矿床中的早期石榴子石特征(Peng et al., 2015; Tian et al., 2019)类似, 指示其可能形成于较低的水岩比值环境下的扩散交代作用。这种解释与铜厂沟 Grt I 石榴子石具有较为均一的 pH 值(δEu)(图 13)的观察一

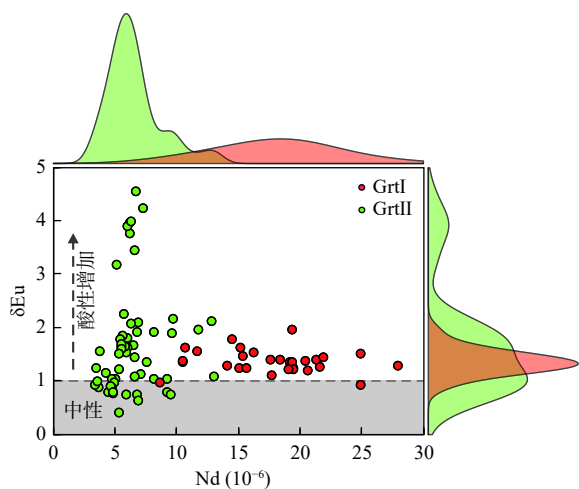


图 13 铜厂沟钼铜矿床中石榴子石中 Nd 和 δEu 关系及核密度概率估计图

Fig. 13 Relationship between and Kernel density estimation of Nd and δEu of the garnet from the Tongchanggou Mo-Cu deposit

致。相比之下,铜厂沟 Grt II 具有显著的震荡环带,与红山-红牛斑岩-矽卡岩矿床中的晚期石榴子石特征(Peng et al., 2015; Tian et al., 2019)类似。震荡环带是热液石榴子石的重要特征,可能是由晶体生长过程中动力学因素引起的化学自组织作用控制(Allegre et al., 1981; Wang et al., 1992)或外部因素(如温度、压力、氧逸度和流体成分等)周期性变化导致(Jamtveit et al., 1995)。后者常发育在交代蚀变岩石中,且产生的石榴子石成分变化范围大于前者(Jamtveit et al., 1995)。考虑到铜厂沟石榴子石具有热液交代成因,且 Grt II 石榴子石震荡环带中 Ti 和 Zr 含量变化较大($\text{Ti}=1\ 203\times 10^{-6}\sim 14\ 240\times 10^{-6}$ 、 $\text{Zr}=5.50\times 10^{-6}\sim 262\times 10^{-6}$)(图 7),本研究认为 Grt II 石榴子石中震荡环带记录了外部因素的周期性变化。石榴子石震荡环带记录的周期性变化主要来自于矽卡岩化过程中流体周期性填充到围岩裂隙中,该过程常伴随强烈的水岩作用,指示较高的水岩比值(Tian et al., 2019)。在铜厂沟钼铜矿床中,震荡环带结构的 Grt II 相比于无震荡环带的 Grt I 表现出变化范围更大的 pH 值(δEu)和主量元素组成(图 5),均与强烈的水岩反应过程相符。这种认识得到了 Grt II 中大量矿物/流体包裹体的验证(图 5)。值得一提的是,铜厂沟两期石榴子石指示矽卡岩化流体的氧逸度有逐渐升高的趋势。在矽卡岩化过程中,沸腾作用可能会导致流体氧逸度显著升高(Tian et al., 2019)。沸腾作用可能是铜厂沟矽卡岩化流体中氧逸

度变化原因之一。有待后续更多的流体包裹体证据来证明。

类似的现象在同时代红山-红牛矿床中也报道。红山-红牛矿床的矽卡岩中早期石榴子石多为半自形至他形粒状颗粒,边界不规则,无明显环带,成分较为均一,是在低水岩比值和低氧逸度下通过扩散交代形成(Peng et al., 2014; Tian et al., 2019)。红山-红牛矿床中晚期石榴子石为半自形-自形颗粒,发育有显著的震荡环带,形成于高水岩比值及高氧逸度下(Peng et al., 2014; Tian et al., 2019)。其中,富 Fe 环带相比于富 Al 环带具有更高的氧逸度(Tian et al., 2019)。因此,石榴子石成分记录的铜厂沟矿床中矽卡岩化过程的物理化学条件变化类似于其他同时代矿床,具有区域性指示意义。

6 结论

(1)根据岩相学特征可将铜厂沟矽卡岩-斑岩型钼铜矿床中石榴子石划分为早期的浅黄色-黄白色、环带不发育的 Grt I 石榴子石和晚期的褐色-红褐色、震荡环带发育的 Grt II 石榴子石。

(2)LA-ICP-MS U-Pb 测年结果显示,Gr I 石榴子石的形成年龄为(85.4 ± 5.6)Ma,直接代表铜厂沟矽卡岩型矿化时代。铜厂沟矽卡岩化时代与矿区内花岗闪长斑岩的侵入年龄及辉钼矿 Re-Os 年龄一致,表明铜厂沟矽卡岩型成矿与斑岩热液系统相关。

(3)铜厂沟 Grt I 和 Grt II 石榴子石均属于钙铝榴石-钙铁榴石系列。两期石榴子石的地球化学特征表明矽卡岩成矿流体从早期到晚期氧逸度升高及 pH 变化幅度增强,该过程与水岩反应强度的增加密切相关。

致谢:感谢匿名审稿专家在审阅本文时提出的建设性意见和建议!

参考文献(References):

- 艾永富,金玲年.石榴石成分与矿化关系的初步研究[J].北京大学学报,1981,(1):83-90.
- AI Yongfu, JIN Lingnian. The Study of Relationship Between the Mineralization and the Garnet in the Skarn Ore Deposits[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1981, (1): 83-90.
- 边晓龙,张静,王佳琳,等.滇西北红山矽卡岩型铜矿床石榴子石原位成分及其地质意义[J].岩石学报,2019,35(5):

- 1463–1477.
- BIAN Xiaolong, ZHANG Jing, WANG Jialin, et al. In Situ analysis of garnets from the Hongshan skarn copper deposit in Northwest Yunnan Province and its geological implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(5): 1463–1477.
- 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 Jianyan. 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 Petrologica Sinica*, 2017, 33(7): 2161–2174.
- 洪东铭, 简星, 黄鑫, 等. 石榴子石微量元素地球化学及其在沉积物源分析中的应用[J]. *地学前缘*, 2020, 27(3): 191–201.
- HONG Dongming, JIAN Xing, HUANG Xin, et al. Garnet trace elemental geochemistry and its application in sedimentary provenance analysis[J]. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(3): 191–201.
- 侯立玮, 戴丙春, 俞如龙, 等. 四川西部义敦岛弧碰撞造山带与主要成矿系列[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- HOU Liwei, DAI Bingchun, YU Rulong, et al. Collision Orogenic Belt and the Main Metallogenic Series at Yidun Arc, Western Sichuan [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994.
- 侯增谦, 莫宣学, 谭劲, 等. “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 Zengqian, MO Xuanxue, TAN Jin, et al. The Eruption Sequences of Basalts in the Yidun Island-Arc, Sanjiang Region and Evolution of Rift to Island-Arc[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 1993, 26: 49–67.
- 侯增谦, 杨岳清, 曲晓明, 等. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统[J]. *地质学报*, 2004, 78(1): 109–120.
- HOU Zengqian, YANG Yueqing, QU Xiaoming, et al. Tectonic Evolution and Mineralization Systems of the Yidun Arc Orogen in Sanjiang Region, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78(1): 109–120.
- 姜丽莉, 薛传东, 侯增谦, 等. 滇西北甯哥正长岩体成因: 锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素和地球化学证据[J]. *岩石学报*, 2015, 31(11): 3234–3246.
- JIANG Lili, XUE Chuandong, HOU Zengqian, et al. Petrogenesis of the Bengge Syenites, Northwestern Yunnan: Geochemistry, Geochronology and Hf Isotopes Evidence[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(11): 3234–3246.
- 冷成彪, 张兴春, 王守旭, 等. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿 S、Pb 同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J]. *矿物岩石*, 2008, 28(4): 80–88.
- LENG Chengbiao, ZHANG Xingchun, WANG Shouxu, et al. Sulfur and Lead Isotope Compositions of the Xuejiping Porphyry Copper Deposit in Northwest Yunnan, China: Tracing for the Source of Metals[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(4): 80–88.
- 冷成彪. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. *地学前缘*, 2017, 24(6): 162–17.
- LENG Chengbiao. Genesis of Hongshan Cu Polymetallic Large Deposit in the Zhongdian Area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICP-MS Trace Elements of Pyrite and Pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(6): 162–17.
- 李博, 邹少浩, 许德如, 等. 湘南新田岭矽卡岩型白钨矿床中石榴子石的成分特征及其对钨成矿作用的启示[J]. *黄金科学技术*, 2023, 31(2): 232–251.
- LI Bo, ZOU Shaohao, XU Deru, et al. Composition Characteristics of Garnet in Xintianling Skarn-type Scheelite Deposit, South Hunan Province and Its Implications for the Tungsten Mineralization[J]. *Gold Science and Technology*, 2023, 31(2): 232–251.
- 李凯旋, 梁华英, 黄文婷, 等. 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[J]. *地球化学*, 2019, 48(02): 101–113.
- LI Kaixuan, LIANG Huaying, HUANG Wenting, et al. 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[J]. *Geochimica*, 2019, 48(02): 101–113.
- 李文昌, 曾普胜. 云南普朗超大型斑岩铜矿特征及成矿模型[J]. *成都理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 34(4): 436–446.
- LI Wenchang, ZENG Pusheng. Characteristics and Metallogenic Model of the Pulang Superl Arge Porphyry Copper Deposit in Yunnan, China[J]. *Journal of Chengdu University Of Technology (Science & Technology Edition)*, 2007, 34(4): 436–446.
- 李文昌, 尹光候, 卢映祥, 等. 西南“三江”格咱火山-岩浆弧中红山-属都蛇绿混杂岩带的厘定及其意义[J]. *岩石学报*, 2010, 26(6): 1661–1671.
- LI Wenchang, , YIN Guanghou, LU Yingxiang, et al. Delineation of Hongshan-Shudu Ophiolite Mélange in Geza Volcanic Magmatic-Arc and its significance ,Southwest “ Jinsha-Lancang-Nurivers” [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(6): 1661–1671.
- 李文昌, 余海军, 尹光候, 等. 滇西北铜厂沟钼多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其成矿环境[J]. *矿床地质*, 2012, 31(2): 282–292.
- LI Wenchang, YU Haijun, YIN Guanghou, et al. Re-Os Dating of Molybdenite from Tongchanggou Mo-Polymetallic Deposit in Northwest Yunnan and its Metallogenic Environment[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(2): 282–292.
- 李艳广, 靳梦琪, 汪双双, 等. LA-ICP-MS U-Pb 定年技术相关问题探讨[J]. *西北地质*, 2023, 56(4): 274–282.
- LI Yanguang, JIN Mengqi, WANG Shuangshuang, et al. Exploration of Issues Related to the LA -ICP -MS U -Pb Dating Technique[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(4): 274–282.
- 梁祥济. 钙铝-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理[J]. *岩石*

矿物学杂志, 1994, 13(4): 342-352.

LIANG Xiangji. Garnets of Grossular-Andradite Series: Their Characteristics and Metasomatic Mechanism[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 1994, 13(4): 342-352.

刘军. 云南铜厂沟铜钼矿床地质特征及找矿方向[J]. *西部探矿工程*, 2013, 25(3): 105-107.

LIU Jun. Deposit Geology and Prospecting Direction of the Tongchanggou Cu-Mo Deposit, Yunnan[J]. *West-China Exploration Engineering*, 2013, 25(3): 105-107.

刘学龙, 李文昌, 张娜, 等. 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 Xuelong, LI Wenchang, ZHANG Na, et al. 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]. *Geology in China*, 2016, 43(1): 209-220.

刘学龙, 李文昌, 张娜, 等. 滇西北中甸地区铜厂沟斑岩铜钼矿床热液蚀变分带、脉体系统及找矿标志[J]. *矿床地质*, 2020, 39(05): 845-866.

LIU Xuelong, LI Wenchang, ZHANG Na, et al. Tongchanggou Porphyry Mo-Cu Deposit in Zhongdian Area of Northwestern Yunnan: Hydrothermal Alteration Zone, Vein System And Prospecting Indicator[J]. *Mineral Deposits*, 2020, 39(05): 845-866.

刘益, 孔志岗, 陈港, 等. 滇东南官房钨矿床石榴子石原位 LA-SF-ICP-MS U-Pb 定年及地质意义[J]. *岩石学报*, 2021, 37(3): 847-864.

LIU Yi, KONG Zhigang, CHEN Gang, et al. In-situ LA-SF-ICP-MS U-Pb Dating of Garnet from Guanfang Tungsten Deposit in Southeastern Yunnan Province and its Geological Significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2021, 37(3): 847-864.

毛景文, 周振华, 丰成友, 等. 初论中国三叠纪大规模成矿作用及其动力学背景[J]. *中国地质*, 2012, 39(6): 1437-1471.

MAO Jingwen, ZHOU Zhenhua, FENG Chengyou, et al. A Preliminary Study of the Triassic Large-Scale Mineralization in China and its Geodynamic Setting[J]. *Geology in China*, 2012, 39(6): 1437-1471.

彭惠娟, 张长青, 周云满, 等. 云南省中甸红牛铜矿床地质地球化学特征[J]. *中国地质*, 2012, 39(6): 1743-1758.

PENG Huijuan, ZHANG Changqing, ZHOU Yunman, et al. Geological and Geochemical Characteristics of the Hongniu Copper Deposit in Zhongdian Area, Northeastern Yunnan Province[J]. *Geology in China*, 2012, 39(6): 1743-1758.

王守旭, 张兴春, 冷成彪, 等. 中甸红山砂卡岩铜矿稳定同位素特征及其对成矿过程的指示[J]. *岩石学报*, 2008, 24(3): 480-488.

WANG Shouxu, ZHANG Xingchun, LENG Chengbiao, et al. Stable Isotopic Compositions of the Hongshan Skarn Copper Deposit in the Zhongdian Area and its Implication for the Copper Mineralization Process[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(3):

480-488.

王新松, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 滇西北中甸地区休瓦促岩浆热液型 Mo-W 矿床 S、Pb 同位素对成矿物质来源的约束[J]. *岩石学报*, 2015, 31(11): 3171-3188.

WANG Xinsong, BI Xianwu, HU Ruizhong, et al. S-Pb Isotopic Geochemistry of Xiuwacu Magmatic Hydrothermal Mo-W Deposit in Zhongdian Area, NW Yunnan: Constrains on the Sources of Metal[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(11): 3171-3188.

王潇逸, 张静, 边晓龙, 等. 云南马厂箐铜钼矿床石榴子石 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 定年及成分研究[J]. *岩石学报*, 2022, 38(01): 124-142.

WANG Xiaoyi, ZHANG Jing, BIAN Xiaolong, et al. LA-ICP-MS In Situ U-Pb Dating and Composition Analyzing on the Garnets from Machangqing Cu-Mo Deposit in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(01): 124-142.

杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 等. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统[J]. *地球学报*, 2002, 23(1): 17-24.

YANG Yueqing, HOU Zengqian, HUANG Dianhao, et al. Collision Orogenic Process and Magmatic Metallogenic System in Zhongdian Arc[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(1): 17-24.

姚雪, 李文昌, 刘学龙, 等. 滇西北格咱岛弧带南缘铜厂沟斑岩铜钼矿床花岗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 Wenchang, LIU Xuelong, et al. 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]. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(10): 1800-1813.

郁凡, 舒启海, 曾庆文, 等. 湘南新田岭砂卡岩型钨矿床石榴子石成分特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2022, 38(1): 78-90.

YU Fan, SHU Qihai, ZENG Qingwen, et al. Chemical Composition of Garnet from the Xintianling Skarn W Deposit in Southern Hunan and its Geological Significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(1): 78-90.

余海军, 李文昌, 尹光候, 等. 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 Haijun, LI Wenchang, YIN Guanghou, et al. Geochronology, Geochemistry and Geological Significance of the Intrusion from the Tongchanggou Mo-Cu Deposit, Northwestern Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(11): 3217-3233.

曾普胜, 莫宣学, 喻学惠, 等. 滇西北中甸斑岩及斑岩铜矿[J]. *矿床地质*, 2003, 22(4): 393-400.

ZENG Pusheng, MO Xuanxue, YU Xuehui, et al. Porphyries and Porphyry Copper Deposits in Zhongdian Area, Northwestern Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 2003, 22(4): 393-400.

张银平, 邵拥军, 熊伊曲, 等. 云南个旧锡铜矿集区石榴子石地球化学特征及成矿指示[J]. *矿床地质*, 2022, 41(04):

- 682–701.
- ZHANG Yinping, SHAO Yongjun, XIONG Yiqu, et al. Metallogenetic Indication from Geochemical Characteristics of Garnet in Gejiu Sn-Cu Ore-Concentrated Area, Yunnan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2022, 41(04): 682–701.
- 赵斌, 李统锦, 李昭平. 夕卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. *地球化学*, 1983, (3): 256–267.
- ZHAO Bin, LI Tongjin, LI Zhaopin. Experimental Study of Physico-Chemical Conditions of the Formation of Skarns[J]. *Geochimica*, 1983, (3): 256–267.
- 郑震, 杜杨松, 曹毅, 等. 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*, 2012, 31(02): 235–242.
- ZHENG Zhen, DU Yangsong, CAO Yi, et al. The Composition Characteristics And Origin of Garnets in the Dongguashan Skarn Copper Deposit, Anhui Province[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2012, 31(02): 235–242.
- Allegre C J, Provost A, Jaupart C. Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth[J]. *Nature*, 1981, 294: 223–228.
- Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3-4): 219–230.
- Carlson W D. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97: 1598–1618.
- Chang Z S, Shu Q H, Meinert L D. Skarn deposits of China[J]. *Economic Geology*, 2019, 22: 189–234.
- Deng J, Wang Q F, Li G J, et al. Tethys tectonic evolution and its bearing on the distribution of important mineral deposits in the Sanjiang region, SW China[J]. *Gondwana Research*, 2014, 26(2): 419–437.
- Ding T, Ma D S, Lu J J, et al. Garnet and scheelite as indicators of multi-stage tungsten mineralization in the Huangshaping deposit, southern Hunan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 94: 193–211.
- Duan Z, Gleeson S A, Gao W S, et al. Garnet U-Pb dating of the Yin'an Au-Cu skarn deposit, Luxi District, North China Craton: Implications for district-wide coeval Au-Cu and Fe skarn mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 118: 103310.
- Enami M, Cong B, Yoshida T, et al. A mechanism for Na incorporation in garnet: an example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu terrane, eastern China[J]. *American Mineralogist*, 1995, 80: 475–482.
- Fu Y, Sun X M, Li D F, et al. U-Pb Geochronology and Geochemistry of U-Rich Garnet from the Giant Beiya Gold-Polymetallic Deposit in SW China: constraints on Skarn Mineralization Process[J]. *Minerals*, 2018, 8(4): 1–19.
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, et al. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 185–205.
- Gao X, Yang L Q, Zhang R G, et al. Nature and origin of Mesozoic granitoids and associated mineralization in the Sanjiang Tethys Orogeny, SW China: the Xiuwacu complex example[J]. *International Geology Review*, 2019, 61(7): 795–820.
- Grew E S, Marsh J H, Yates M G, et al. Menzerite-(Y), a new species, $\{(Y, \text{Ree})(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+})_2\}[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})](\text{Si}_3\text{O}_{12})$, from a felsic granulite, Parry Sound, Ontario, and a new garnet end-member, $\{\text{Y}_2\text{Ca}\}[\text{Mg}_2](\text{Si}_3\text{O}_{12})$ [J]. *Canadian Mineralogist*, 2010, 48: 727–749.
- Haas J R. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4329–4350.
- He J, Wang B, Wang L, et al. Geochemistry and geochronology of the Late Cretaceous Tongchanggou Mo-Cu deposit, Yidun Terrane, SE Tibet; implications for post-collisional metallogenesis[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 172(APR.1): 308–327.
- Hou Z Q, Yang Z M, Lu Y J, et al. A genetic linkage between subduction- and collision-related porphyry Cu deposits in Tibet[J]. *Geology*, 2015, 43: 247–250.
- Huang M L, Gao J F, Bi X W, et al. The role of early sulfide saturation in the formation of the Yulong porphyry Cu-Mo deposit: Evidence from mineralogy of sulfide melt inclusions and platinum-group element geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 124: 103644.
- Jamtveit B, Wogelius R A, Fraser D G. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution[J]. *Geology*, 1993, 21(2): 113–116.
- Jamtveit B, Ragnarsdóttir K V, Wood B. J. On the origin of zoned grossular-andradite garnets in hydrothermal systems[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, 7: 1399–1410.
- Li J K, Li W C, Wang D H, et al. Re-Os dating for ore-forming event in the late of Yanshan epoch and research of ore-forming regularity in Zhongdian arc[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(10): 2415–2422.
- Mao J W, Pirajno F, Lehmann B, et al. Distribution of porphyry deposits in the Eurasian continent and their corresponding tectonic settings[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 79(Part B): 576–585.
- McIntire, W L. Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1963, 27: 1209–1264.
- Meinert L D, Dipple G, Nicolescu S. World skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 2005, 100: 299–336.
- Meng J Y, Yang L Q, Lü L, et al. Re-Os dating of molybdenite from the Hongshan Cu-Mo deposit in Northwest Yunnan and its implications for mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2013, 29(4): 1214–1222.
- Mezger K, Hanson G N, Bohlen S R. U-Pb systematics of garnet: Dat-

- ing the growth of garnet in the Late Archean Pikwitonei granulite domain at Cauchon and Natawahunan Lakes, Manitoba Canada[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 101(2): 136–148.
- Misra K C. Understanding mineral deposits[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, et al. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(12): 2508–2518.
- Park C, Choi W, Kim H, et al. Oscillatory zoning in skarn garnet: Implications for tungsten ore exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 89: 1006–1018.
- Peng H J, Mao J W, Pe R F, et al. Geochronology of the Hongniuhongshan porphyry and skarn Cu deposit, northwestern Yunnan province, China: Implications for mineralization of the Zhongdian arc[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 79(2): 682–695.
- Peng H J, Zhang C Q, Mao J W, et al. Garnets in porphyry-skarn systems: A LA-ICP-MS, fluid inclusion, and stable isotope study of garnets from the Hongniuhongshan copper deposit, Zhongdian area, NW Yunnan Province, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 103: 229–251.
- Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751–767.
- Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, et al. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system[J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45: 457–484.
- Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society London Special Publications*, 1989, 42(1): 313–345.
- Tian Z D, Leng C B, Zhang X C, et al. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 112: 103016.41(4): 682–701.
- Wang C M, Deng J, Carranza EJM, et al. Tin metallogenesis associated with granitoids in the southwestern sanjiang tethyan domain: Nature, deposit types, and tectonic setting[J]. *Gondwana Research*, 2014, 26(2): 576–593.
- Wang X S, Bi X W, Leng C B, et al. 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 Geology Reviews*, 2014a, 61: 73–95.
- Wang X S, Hu R Z, Bi X W, et al. 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*, 2014b: 208–209, 202–219.
- Wang Y F, Merino E. Dynamic model of oscillatory zoning of trace elements in calcite: Double layer, inhibition, and self-organization[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 587–596.
- Xie S X, Yang L Q, He W, et al. Garnet trace element geochemistry of Yangla Cu deposit in NW Yunnan, China: Implications for multistage ore-fluid activities in skarn system[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 141: 104662.
- Xu X W, Cai X P, Xiao Q B, et al. Porphyry Cu-Au and associated polymetallic Fe-Cu-Au deposits in the Beiya Area, western Yunnan Province, south China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31(1): 224–246.
- Yang L Q, Deng J, Dilek Y, et al. Melt source and evolution of I-type granitoids in the SE Tibetan Plateau: Late Cretaceous magmatism and mineralization driven by collision-induced transtensional tectonics[J]. *Lithos*, 2016, 245: 258–273.
- Yang L Q, Deng J, Gao X, et al. Timing of formation and origin of the Tongchanggou porphyry-skarn deposit: Implications for Late Cretaceous Mo-Cu metallogenesis in the southern Yidun Terrane, SE Tibetan Plateau[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 81: 1015–1032.
- Yang Q, Ren Y S, Chen S B, et al. Geological, Geochronological, and Geochemical Insights into the Formation of the Giant Pulang Porphyry Cu (-Mo-Au) Deposit in Northwestern Yunnan Province, SW China[J]. *Minerals*, 2019, 9(3): 191–216.
- Yang S Y, Jiang S Y, Mao Q, et al. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2022, 43(2): 186–200.
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China)[J]. *Mineralium Deposita*, 2008, 43(4): 375–382.
- Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, et al. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence[J]. *Lithos*, 2014, 190–191: 279–291.
- Zhang R X, Yang S Y. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in electron probe microanalysis[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(6): 1374–1380.
- Zhang Y, Shao Y J, Wu C D, et al. LA-ICP-MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 426–439.
- Zu B, Xue C J, Zhao Y, et al. Late Cretaceous metallogeny in the Zhongdian area: constraints from Re-Os dating of molybdenite and pyrrhotite from the Hongshan Cu deposit, Yunnan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64: 1–12.