

文章编号: 1000-4734(2019)06-0681-09

锆石和磷灰石原位地球化学成分对普朗斑岩 铜成矿的指示意义

冯乾^{1,2}, 黄明亮^{1,2}, 胥磊落^{1*}, 毕献武¹, 张兴春¹, 王新松¹

(1.中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 普朗斑岩铜矿床是云南中甸地区最大的斑岩型铜矿床, 其成矿作用与普朗复式岩体存在密切的成因联系。对普朗复式岩体成矿的第1期石英闪长玢岩和第2期石英二长斑岩, 以及不成矿的第3期闪长玢岩开展了锆石原位微量元素和磷灰石原位主量元素成分的研究。结果表明, 锆石 Ce/Ce^{*}值、Ce⁴⁺/Ce³⁺比值和 Ce/Nd 比值指示, 不成矿的第3期闪长玢岩与成矿的第1期石英闪长玢岩的岩浆相对氧化状态大致相当, 且明显高于成矿的第2期石英二长斑岩。磷灰石 Cl、OH 和 SO₃ 成分指示, 普朗复式岩体3期斑岩具有相似的岩浆含水量, 但成矿的第1期石英闪长玢岩和第2期石英二长斑岩较不成矿的第3期闪长玢岩具有更高的岩浆挥发分 Cl 含量和硫逸度。岩浆的高氧逸度和硫逸度、富水和富挥发分 Cl 均是形成斑岩铜矿床的关键因素, 普朗不成矿的第3期闪长玢岩与成矿的第1期石英闪长玢岩和第2期石英二长斑岩均具有富水和高氧逸度特征, 但第3期闪长玢岩较成矿的第1期石英闪长玢岩和第2期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆挥发分 Cl 含量和硫逸度, 这很可能是导致第1期石英闪长玢岩和第2期石英二长斑岩成矿, 而第3期闪长玢岩不成矿的重要原因之一。

关键词: 普朗复式岩体; 锆石; 磷灰石; 原位地球化学成分

中图分类号: P579; P611

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.074

作者简介: 冯乾, 男, 1992年生, 在读硕士, 地球化学专业. E-mail: xuleiluo@vip.gyig.ac.cn

In situ geochemical compositions of the zircon and apatite and their implications for the Pulang porphyry Cu mineralization

FENG Qian^{1,2}, HUANG Ming-liang, XU Lei-luo^{1*}, BI Xian-wu¹, ZHANG Xing-chun¹, WANG Xin-song¹

(1. The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Pulang porphyry copper deposit is the largest one in the Zhongdian area, Yunnan Province, China. Its mineralization has closely genetic relationship with the Pulang complex, primarily composed of the mineralized quartz diorite porphyry (Phase 1) and quartz monzonite porphyry (Phase 2), and the barren diorite porphyry (Phase 3). In this study, the in-situ analysis of trace elements of zircon crystals, and the in-situ analysis of major elements of apatite grains from porphyries of the Pulang complex have been carried out. The Ce/Ce^{*} values, Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratios, and Ce/Nd ratios of zircon grains indicate that the relative oxidation state of magma of the barren diorite porphyry is similar to that of magma of the mineralized quartz diorite porphyry, but clearly higher than that of magma of the mineralized quartz monzonite porphyry. Cl, OH and SO₃ components of apatites indicate that magmas of all porphyries of three phases have similar H₂O contents, but magmas of mineralized quartz diorite porphyry (Phase 1) and quartz monzonite porphyry (Phase 2) have higher Cl contents and sulfur fugacities than magma of the barren diorite porphyry (Phase 3). The high oxygen and sulfur

收稿日期: 2019-03-12

基金项目: 中国科学院战略先导科技专项 (B类) (编号: XDB18000000); 中国科学院“一带一路”团队项目; 国家自然科学基金项目 (批准号: 41873052); 贵州省百层次创新人才项目

* 通讯作者, E-mail: xuleiluo@vip.gyig.ac.cn

fugacities and enrichment of H_2O and Cl in magmas of porphyries are all the key factors for the porphyry copper mineralization. Magmas of porphyries of three phases in the Pulang complex are all characterized with the high oxygen fugacity and enrichment of H_2O . However, magma of the barren diorite porphyry (Phase 3) has clearly lower Cl contents and sulfur fugacity than magmas of mineralized quartz diorite porphyry (Phase 1) and quartz monzonite porphyry (Phase 2). The differences in Cl contents and sulfur fugacity between magmas of the mineralized and barren porphyries are most likely one of the significant causes leading to mineralization in the quartz diorite porphyry (Phase 1) and quartz monzonite porphyry (Phase 2), but no mineralization in diorite porphyry (Phase 3).

Keywords: Pulang complex; Zircon; Apatite; In-situ geochemical compositions

普朗斑岩铜矿床是云南中甸地区最大的斑岩型铜矿床, 达超大型规模, 其成矿作用与普朗复式岩体存在密切的成因联系^[1-2]。普朗复式岩体存在 3 期岩浆活动: 第 1 期为大面积分布的石英闪长玢岩, 第 2 期主要为石英二长斑岩, 第 3 期为脉状闪长玢岩^[3-4]。普朗复式岩体 3 期斑岩显示差异性成矿特征, 斑岩铜矿化主要发生在第 2 期的石英二长斑岩体内, 第 1 期的石英闪长玢岩也显示不同程度矿化, 而第 3 期闪长玢岩不成矿^[3-4]。前人对普朗复式岩体进行的大量研究显示, 普朗复式岩体 3 期斑岩的侵入年龄、矿物组成、全岩元素-同位素化学成分等均非常相似, 通过矿物组成和全岩化学成分难以识别出成矿期次的花岗质岩石有何特殊之处^[1-2,4]。

近年来, 在斑岩铜矿床的有关研究中, 利用锆石等副矿物原位微区化学成分示踪斑岩的岩浆物理化学条件、区分成矿与不成矿斑岩、确定斑岩的成矿专属性等方面的显示出独特优势, 这些研究极大地促进了对斑岩铜矿床形成条件和形成机理的认识^[3,5-9]。鉴于此, 本研究尝试利用锆石和磷灰石原位化学成分来识别普朗复式岩体 3 期斑岩可能存在的差异, 并探讨这些差异包含的地质意义及对普朗斑岩铜成矿的指示意义。

1 地质背景及岩体地质特征

义敦弧是由甘孜—理塘洋壳在晚三叠世向西俯冲于中甸微陆块之下而形成的陆缘弧^[10]。义敦岛弧包含西部的中甸微陆块和东部的火山弧带 2 个主要地质构造单元, 中甸微陆块通常认为其在二叠纪时期从扬子地块分离出来, 两者具有相似的结晶基底, 义敦岛弧火山弧带内地层主要为中晚三叠系火山岩及火山碎屑沉积岩建造, 岩性主要为弧火山岩、砂岩、灰岩及火山碎屑岩^[10]。义敦岛弧由于南北段印支期构造样式及成岩成矿作用特征的差异而被划分为昌台弧(北段)和中甸弧(南段)^[10,12-13]。昌台弧主要发育有印支期弧后盆地、弧间裂谷双峰式火山岩及向伴生的 VMS 型 Cu-Ag-Pb-Zn 多金属成矿作用, 如呷村、嘎依穷等 VMS 型矿床^[14]。中甸弧主要发育有印支期俯冲作用相关的玄武-安山岩系列、斑岩及相伴生的斑岩型及夕卡岩型 Cu 多金属矿化作用^[1,15], 如普朗、雪鸡坪、红山等斑岩型铜矿床及浪都等夕卡岩型铜矿床^[16]。中甸弧印支期斑岩体被划分为 3 个斑岩带(西、中和东斑岩带): 西带包括烂泥塘—雪鸡坪—春都斑岩体, 中带包括高赤坪—红山斑岩体; 东带包括欠虽—地苏嘎—松诺—普朗及其以东地区的斑岩体^[17-18]。

普朗复式岩体产出普朗超大型斑岩铜矿床, 该复式岩体位于中甸弧印支期东斑岩带的南段。普朗复式斑岩体存在 3 期斑岩: 最早的为大面积分布的石英闪长玢岩, 之后是复式岩体中心的石英二长斑岩及少量花岗闪长斑岩, 最后侵入的为脉状闪长玢岩^[18](图 1)。3 期斑岩的锆石 U-Pb 年龄比较接近, 主要集中在 220 Ma 左右^[1,2,19-22]。普朗斑岩铜矿化主要在石英二长斑岩体内, 石英闪长玢岩局部也发生矿化, 闪长玢岩不成矿, 矿体与围岩呈渐变关系, 无明显界线。普朗石英闪长玢岩呈灰黑色, 斑状结构, 斑晶主要由斜长石和角闪石构成, 副矿物主要由锆石和磷灰石构成, 岩石主要发育绢英岩化蚀变(图 2A)。石英二长斑岩为灰白色, 斑状结构, 斑晶主要由斜长石、钾长石、黑云母和石英构成, 副矿物由锆石和磷灰石组成, 岩石主要发育绢英岩化和钾化(图 2B)。闪长玢岩为灰色, 斑状结构, 斑晶主要由斜长石、角闪石和黑云母构成(图 2C), 副矿物主要由锆石和磷灰石构成。

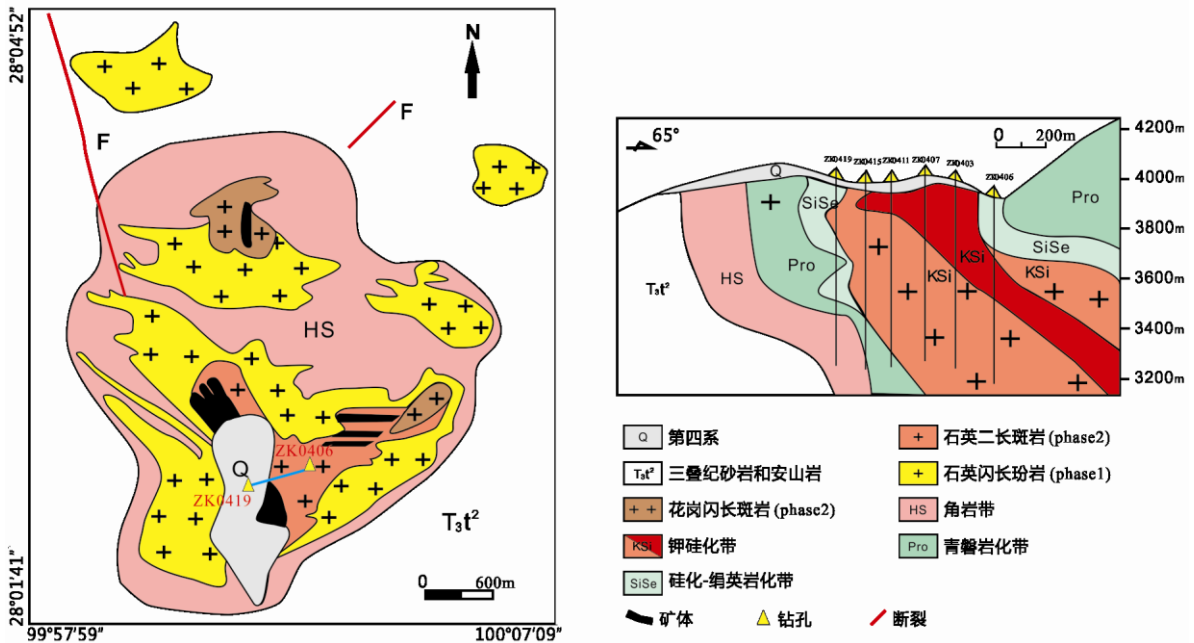


图 1 普朗斑岩铜矿地质简图及剖面图 (据 Pan 等^[3]修改)

Fig. 1. Simplified geological map and cross-section for the Pulang porphyry Cu deposit.



图 2 普朗复式岩体样品照片和显微照片: (A) 石英闪长玢岩、(B) 石英二长斑岩、(C) 闪长玢岩
 Fig. 2. Macro- and micro-photographs for samples from the Pulang complex: (A) quartz diorite porphyry, (B) quartz monzonite porphyry, and (C) diorite porphyry.

2 样品采集及分析方法

样品分别采自普朗复式斑岩体的石英闪长玢岩、石英二长斑岩和闪长玢岩, 选取蚀变最弱且新鲜的岩石样品开展相关分析。锆石和磷灰石单矿物的分选在河北省廊坊市诚信地质服务有限公司完成; 单矿物制靶在南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成; 锆石和磷灰石的透射光、反射光和阴极发光 (CL) 图像的采集在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。结合锆石和磷灰石的透射光、反射光和阴极发光 (CL) 图像, 确定用于锆石和磷灰石原位化学成分分析的位置。锆石 U-Pb 同位素定年和微量元素含量测定在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室利用 LA-ICP-MS 分析完成, 所用仪器为 Coherent 公司生产的 GeolasPro 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 公司的 Agilent 7900 型 ICP-MS 仪器。激光剥蚀束斑直径为 32 μm 。锆石标准 91500 作外标对锆石 U-Pb 同位素进行校正。利用多个 USGS 参考玻璃 (NIST 610, BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G) 作为外标、Si 作为归一化元素对锆石微量元素含量进行校正^[23]。详细的数据处理方法见 Liu 等(2010)^[23]。磷灰石主量元素分析在中国冶金地质总局山东局测试中心完成。EPMA 型号为 JXA8230 (JEOL)。主要对磷灰石的主量元素 P、Ca、Mg、S、Mn、Fe、Na、Si 以及挥发性元素 F 和 Cl 进行分析。

3 结果与讨论

3.1 锆石微量元素与岩浆相对氧化状态

普朗石英闪长玢岩、石英二长斑岩和闪长玢岩锆石均具有自形-半自形粒状结构, 粒径为 100~200 μm 之间, 发育有较为清晰的韵律环带, 内部结构简单, 不具核边结构, 属典型岩浆成因锆石。锆石 LA-ICP-MS 微量元素分析结果及有关参数见附表 1 (见附录)。锆石微量元素分析点所对应的锆石 ^{238}U - ^{206}Pb 模式年龄也一并给出, 用于识别是否存在继承锆石 (附表 2)。锆石稀土元素球粒陨石标准化投图 (图 3 A、B、C) 显示, 普朗石英闪长玢岩、石英二长斑岩和闪长玢岩具有相似的锆石稀土元素

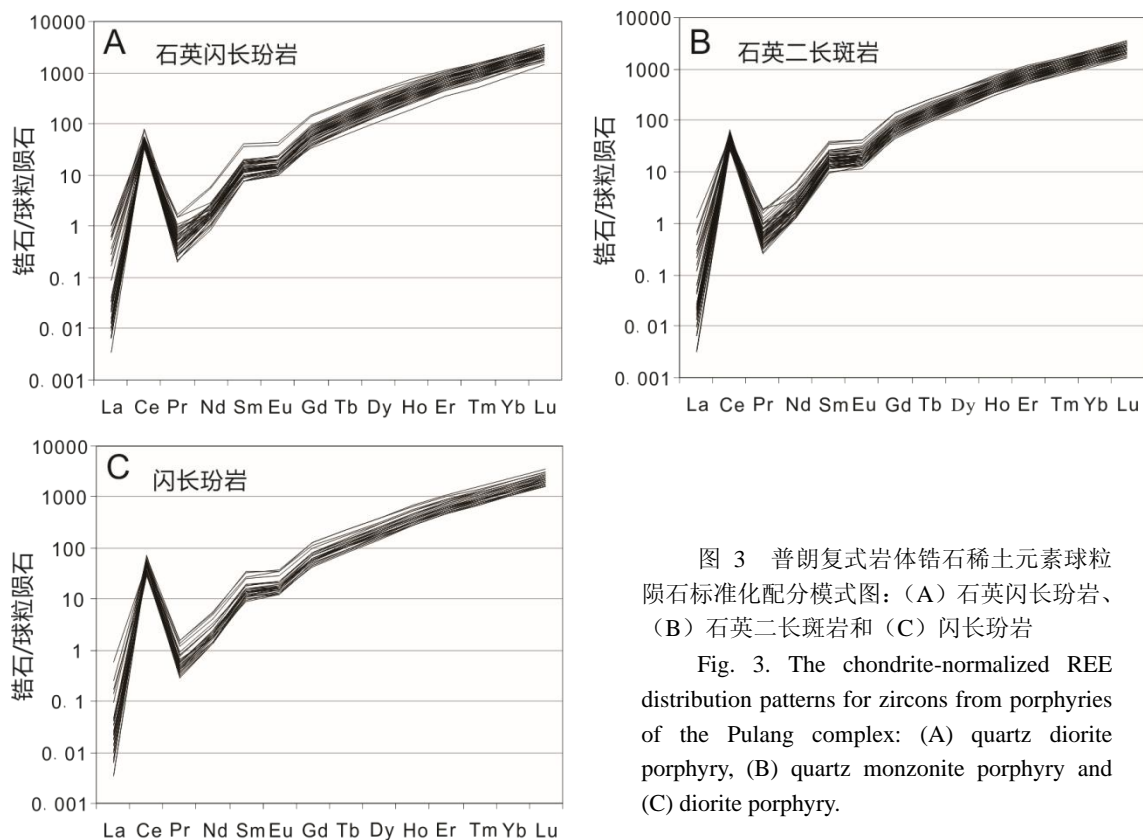


图 3 普朗复式岩体锆石稀土元素球粒陨石标准化配分模式图: (A) 石英闪长玢岩、(B) 石英二长斑岩和 (C) 闪长玢岩

Fig. 3. The chondrite-normalized REE distribution patterns for zircons from porphyries of the Pulang complex: (A) quartz diorite porphyry, (B) quartz monzonite porphyry and (C) diorite porphyry.

配分模式, 均显示轻稀土亏损、重稀土逐步富集、强烈的 Ce 正异常和微弱 Eu 负异常等特征, 为典型岩浆锆石的稀土配分模式。

Ce 和 Eu 均存在 2 种价态: Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 以及 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 。氧逸度变化可引起 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 之间以及 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 之间的转变, 相对于 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} , Ce^{4+} 和 Eu^{3+} 更易替换锆石中的 Zr^{4+} 而进入锆石的晶格, 从而引起锆石稀土配分模式上的 Ce 和 Eu 的异常。锆石在岩浆中结晶较早, 对微量元素具有非常高的封闭温度, 且不易受后期蚀变作用的影响^[24], 锆石的 Ce 异常值 (Ce/Ce^*) 和 Eu 异常值 (Eu/Eu^*) 以及 Ce^{4+}/Ce^{3+} 和 Ce/Nd 比值的大小可用于指示岩浆的相对氧化状态^[25-26]。但由于斜长石强烈富集 Eu^{2+} , 而榭石富集 Ce^{4+} , 斜长石和榭石早于或与锆石同时结晶可分别引起锆石 Eu 和 Ce 异常的变化, 使得此种情况下锆石的 Eu 异常值和 Ce 异常不能用于指示岩浆的相对氧化状态^[25,27]。因此, 利用上述参数指示岩浆的相对氧化状态要格外谨慎。

锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值的计算方法详见 Ballard 等 (2002) ^[25]。普朗复式岩体锆石 Ce/Ce^* 值、 Eu/Eu^* 值、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值、Ce/Nd 比值的变化范围和平均值见表 1, 详细计算结果见附表 1, 相关投图见图 4A、B。表 1 和图 4A、B 显示, 对比普朗成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩, 普朗不成矿的第 3 期闪长玢岩具有最高的平均锆石 Ce/Ce^* 值和 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值和稍低于成矿的第 2 期石英闪长玢岩平均锆石 Ce/Nd 比值。详细的显微岩相观察并未发现榭石早于锆石结晶的证据, 这表明本研究中的锆石 Ce/Ce^* 值、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值、Ce/Nd 比值主要受控于岩浆的相对氧化状态, 这些值的大小反映了岩浆相对氧化状态的高低。普朗 3 期斑岩的锆石 Ce/Ce^* 值、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值和 Ce/Nd 比值的对比表明, 不成矿的第 3 期闪长玢岩与成矿的第 1 期石英闪长玢岩的岩浆相对氧化状态大致相当, 且明显高于成矿的第 2 期石英二长斑岩。图 4A 显示锆石 Ce/Ce^* 值与 Eu/Eu^* 值不存在显著的正相关关系, 表明很可能存在斜长石早于或与锆石同时结晶, 进而引起锆石 Eu 异常值的变化^[25]。因此, 本研究中锆石的 Eu/Eu^* 值不能用来指示岩浆的相对氧化状态。

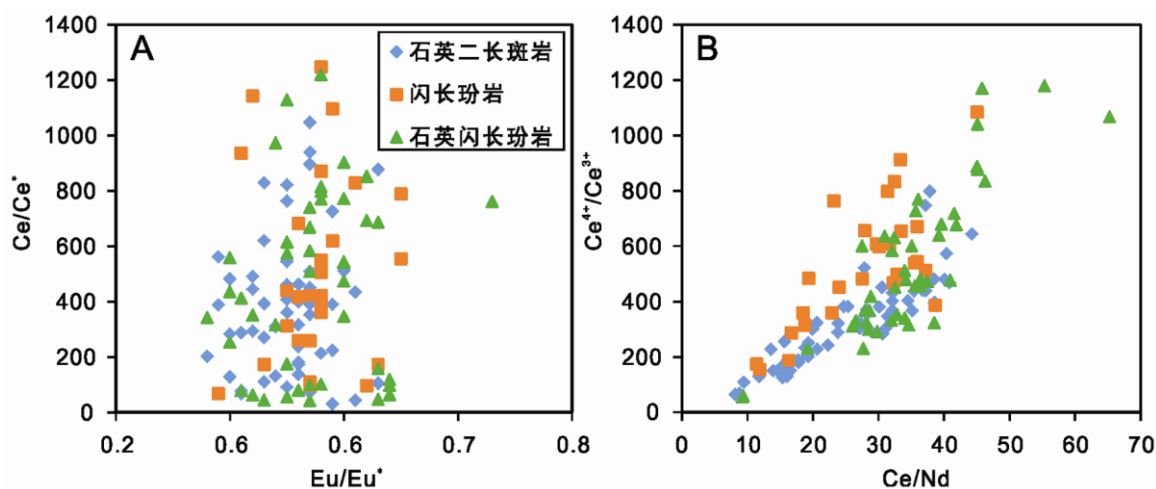


图 4 普朗复式岩体锆石的 Eu/Eu^* - Ce/Ce^* 图 (A) Ce/Nd - Ce^{4+}/Ce^{3+} 图 (B)

Fig. 4. The Eu/Eu^* - Ce/Ce^* (A) and Ce/Nd - Ce^{4+}/Ce^{3+} (B) diagrams for zircons from the Pulang complex.

3.2 磷灰石成分及岩浆挥发分和硫逸度特征

磷灰石 EPMA 主量元素成分分析结果见附表 3 (见附录), 相关投图见图 5。石英闪长玢岩的磷灰石 $w(Cl)$ 为 0.029%~0.446%, 平均为 0.211%。石英二长斑岩的磷灰石 $w(Cl)$ 为 0.003%~0.377%, 平均为 0.116%。闪长玢岩的磷灰石 $w(Cl)$ 为 0.001%~0.380%, 平均为 0.081%。磷灰石平均 Cl 含量特征和图 5 均表明, 第 3 期闪长玢岩较成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆挥发分 Cl 含量。

基于 1 个磷灰石分子式存在 25 个氧原子和假定 1 个磷灰石分子式内 $n(\text{F}+\text{Cl}+\text{OH})=2$ 的前提下, 根据已知的磷灰石 Cl 和 F 浓度, 则可计算 1 个磷灰石分子内羟基(OH)的摩尔数^[28]。计算的结果如附表 3 所示, 普朗石英闪长玢岩、石英二长斑岩和闪长玢岩的磷灰石中 $n(\text{OH})$ 的范围和均值分别为: 0.050~0.880(平均值为 0.440)、0.010~1.180(平均值为 0.490)、0.020~1.940(平均值为 0.500)。计算的磷灰石中平均 OH 摩尔数表明, 3 期斑岩基本相似。

尽管磷灰石中 F-Cl-OH 的比例并不完全等同于结晶出磷灰石的母熔体的 F-Cl-OH 的比例, 且实验研究显示 F 优先进入磷灰石、其次是 Cl、最后是 OH^[29], 但磷灰石中相对高的 Cl 和 OH 成分一定程度上可指示岩浆的相对高的 Cl 和 H₂O 浓度^[30-31]。上述结果显示, 普朗石英闪长玢岩、石英二长斑岩和闪长玢岩的磷灰石中平均羟基(OH)的摩尔数大致相当, 但普朗成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩较第 3 期不成矿的闪长玢岩的磷灰石相对更富 Cl, 指示普朗 3 期斑岩的岩浆含水量大致相当, 但第 3 期闪长玢岩较成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆挥发分 Cl 含量。

通过磷灰石 SO₃ 含量近似估算岩浆中的硫含量(逸度)是目前最为常用的方法, 以往的研究显示, 斑岩 Cu 成矿较不成矿岩体中的磷灰石通常具有更高的硫含量^[32-35]。普朗复式岩体磷灰石 SO₃ 含量如附表 3, 石英闪长玢岩的磷灰石 $w(\text{SO}_3)$ 为 0.025%~0.458%, 平均为 0.137%。石英二长斑岩的磷灰石 $w(\text{SO}_3)$ 为 0.002%~0.377%, 平均为 0.085%。闪长玢岩的磷灰石 $w(\text{SO}_3)$ 为 0.002%~0.153%, 平均为 0.054%。不成矿的第 3 期闪长玢岩较成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆 S 含量, 指示第 3 期闪长玢岩较成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆硫逸度。

表 1 普朗复式岩体锆石 Ce/Ce*、Eu/Eu*、Ce⁴⁺/Ce³⁺及 Ce/Nd 比值和平均值
Table 1. Ce/Ce* and Eu/Eu* values, and Ce⁴⁺/Ce³⁺ and Ce/Nd ratios and their average values of zircons from the Pulang complex

特征参数	岩体	最小值	最大值	平均
Ce/Ce*	石英闪长玢岩	43.17	1219.89	461.80
	石英二长斑岩	110.26	1045.99	391.01
	闪长玢岩	67.19	1246.14	507.61
Eu/Eu*	石英闪长玢岩	0.48	0.73	0.57
	石英二长斑岩	0.48	0.63	0.55
	闪长玢岩	0.49	0.65	0.58
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	石英闪长玢岩	55.45	1178.29	517.91
	石英二长斑岩	63.98	798.23	332.04
	闪长玢岩	153.52	1083.94	541.37
Ce/Nd	石英闪长玢岩	9.27	65.27	34.50
	石英二长斑岩	8.18	44.26	26.19
	闪长玢岩	11.44	45.04	28.17

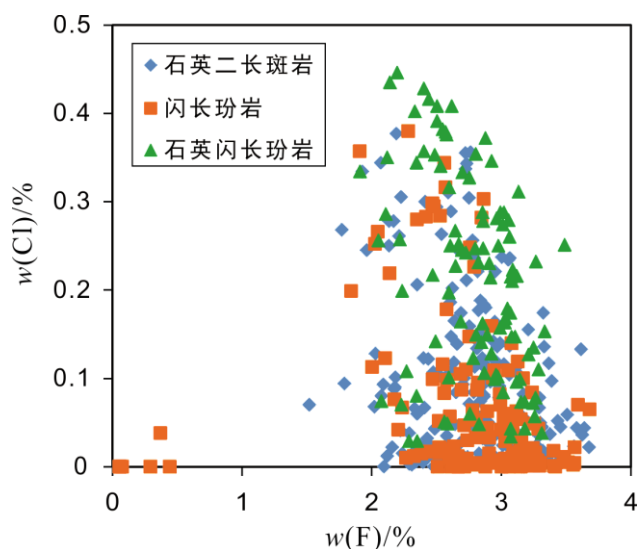


图 5 普朗复式岩体磷灰石 F-Cl 图

Fig. 5. Plot of F versus Cl for apatites from the Pulang complex.

3.3 对普朗斑岩铜成矿的指示意义

高氧逸度岩浆条件是形成斑岩铜矿床的关键因素之一, 这是由于高氧逸度条件可以有效抑制岩浆中含 Cu 硫化物的早期饱和熔离, 使绝大部分 Cu 在残余岩浆中富集并最终分配至流体相中^[36-37], 从而有利于成矿。普朗 3 期斑岩的锆石 Ce/Ce^* 值、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值和 Ce/Nd 比值的对比表明, 不成矿的第 3 期闪长玢岩与成矿的第 1 期石英闪长玢岩的岩浆相对氧化状态大致相当, 且明显高于成矿的第 2 期石英二长斑岩的岩浆相对氧化状态。Ballard 等(2002)^[25] 对产于智利北部 Chuquicamata-El Abra 斑岩铜成矿带尺度内的铜成矿和不成矿斑岩的锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值研究显示, 铜成矿斑岩的锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值通常大于 300, 而不成矿斑岩的锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值通常小于 300。普朗复式岩体第 1 期石英闪长玢岩、第 2 期石英二长斑岩和第 3 期闪长玢岩的平均锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值分别为 518、332 和 541; 3 期斑岩的平均锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值均大于 300, 且不成矿的第 3 期闪长玢岩较成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有更高的平均锆石 Ce^{4+}/Ce^{3+} 比值, 表明高氧逸度岩浆条件并不是引起普朗复式岩体 3 期斑岩成矿差异的重要原因。以往的研究显示, 普朗复式岩体 3 期斑岩具有相同岩浆起源, 且岩浆在自源区向浅部运移过程中无明显的地壳混染^[2], 因此, 普朗复式岩体 3 期斑岩之间相对岩浆氧化状态的变化很可能与岩浆在深部岩浆房的自演化过程有关, 如岩浆脱气、矿物分离结晶等^[25]。

除氧逸度外, 岩浆富水也是控制斑岩铜矿床形成的关键因素, 这是由于只有富水的岩浆才能在一定的地质条件下释放出成矿所需的足够的热液流体^[38-40]。挥发分 Cl 是斑岩 Cu 成矿过程中重要的矿化剂^[41], 这是由于在岩浆热液中 Cu 主要与 Cl 形成络合物进行迁移, 因此, 岩浆中高的挥发分 Cl 含量也是制约 Cu 分配进入流体相中的关键因素之一^[38,42]。岩浆较高的硫含量(硫逸度)可确保 Cu 在出溶流体相中最终主要形成硫化物进行沉淀^[43-45]。如上所述, 普朗复式岩体 3 期斑岩的岩浆水含量基本相似, 但成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩较第 3 期闪长玢岩具有相对更高的岩浆挥发分 Cl 含量和硫逸度。这种岩浆挥发分 Cl 含量和硫逸度的差异, 很可能是导致第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩成矿, 而第 3 期闪长玢岩不成矿的重要原因之一。

4 结论

1) 普朗不成矿的第 3 期闪长玢岩与成矿的第 1 期石英闪长玢岩的岩浆相对氧化状态大致相当, 且明显高于成矿的第 2 期石英二长斑岩的岩浆相对氧化状态。普朗 3 期斑岩的岩浆相对氧化状态类似于智利北部 Chuquicamata-El Abra 斑岩铜成矿带内的铜成矿斑岩, 均显示高氧逸度特征。

2) 普朗复式岩体 3 期斑岩具有相似的岩浆含水量, 但成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩较第 3 期不成矿闪长玢岩具有更高的岩浆挥发分 Cl 含量和 S 含量。

3) 岩浆高氧逸度、富水和富挥发分 Cl 均是形成斑岩铜矿床的关键因素, 普朗第 3 期闪长玢岩与成矿的第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩均具有富水和高氧逸度特征, 但不成矿的第 3 期闪长玢岩较第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩具有明显更低的岩浆挥发分 Cl 含量和硫逸度, 这很可能是导致第 1 期石英闪长玢岩和第 2 期石英二长斑岩成矿, 而第 3 期闪长玢岩不成矿的重要原因之一。

致谢: 感谢矿床地球化学国家重点实验室唐燕文工程师、戴智慧工程师, 以及中国冶金地质总局山东局测试中心林培军、李增胜工程师在测试过程中的帮助。

附录:

附表 1 普朗复式岩体锆石 LA-ICP-MS 微量元素分析结果

附表 2 普朗复式岩体锆石 LA-ICP-MSU-Pb 年龄分析结果

附表 3 普朗复式岩体磷灰石成分 EPMA 分析结果与化学式计算

参见文章电子版的附加材料, 链接网址 <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1045.p.20190802.1400.002.html>

参 考 文 献:

- [1] Wang B Q, Zhou M F, Li J W, et al. 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.
- [2] Kong D X, Xu J F, Chen J L. Oxygen isotope trace element geochemistry of zircons from porphyry copper system: Implications for Triassic metallogenesis within the Yidun Terrane, southeastern Tibetan Plateau[J]. *Chemical Geology*, 2016, 441: 148-161.
- [3] Pan L C, Hu R Z, Wang X S, et al. Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic-metallogenic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China[J]. *Lithos*, 2016, 254-255: 118-130.
- [4] 王守旭, 张兴春, 冷成彪, 等. 滇西北普朗斑岩铜矿锆石离子探针 U-Pb 年龄成矿时限及地质意义[J]. *岩石学报*, 2008, 24(10): 2313-2321.
- [5] Ballard J R, Palin J M, 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]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3): 347-364.
- [6] Cao M J, Li G M, Qin K Z, et al. Major and Trace Element Characteristics of Apatites in Granitoids from Central Kazakhstan: Implications for Petrogenesis and Mineralization[J]. *Resource Geology*, 2012, 62(1): 63-83.
- [7] Xu L L, Bi X W, Hu R Z, et al. LA-ICP-MS mineral chemistry of titanite and the geological implications for exploration of porphyry Cu deposits in the Jinshajiang-Red River alkaline igneous belt, SW China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2015, 109: 181-200.
- [8] Lee R G, Dilles J H, Tosdal R M, et al. Magmatic Evolution of Granodiorite Intrusions at the El Salvador Porphyry Copper Deposit, Chile, Based on Trace Element Composition and U/Pb Age of Zircons[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(2): 245-273.
- [9] Large S J E, Quadt A, Wotzlaw J F, et al. Magma Evolution Leading to Porphyry Au-Cu Mineralization at the Ok Tedi Deposit, Papua New Guinea: Trace Element Geochemistry and High-Precision Geochronology of Igneous Zircon[J]. *Economic Geology*, 2018, 113: 39-61.
- [10] 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): 109-118.
- [11] 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.
- [12] 侯增谦, 曲晓明, 周继荣, 等. 三江地区义敦岛弧碰撞造山过程: 花岗岩记录[J]. *地质学报*, 2001, 75(4): 484-497.
- [13] 侯增谦, 杨岳清, 王海平, 等. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 170-183.
- [14] Hou Z Q, Zaw K, Pan G T, et al. Sanjiang Tethyan metallogenesis in SW China: Tectonic setting, metallogenic epochs and deposit types[J]. *Economic Geology*, 2007, 31: 48-87.
- [15] Leng C B, Huang Q Y, Zhang X C, et al. Petrogenesis of the Late Triassic volcanic rocks in the Southern Yidun arc, SW China: Constraints from the geochronology, geochemistry, and Sr-Nd-Pb-Hf isotopes[J]. *Lithos*, 2014, 190-191: 363-382.
- [16] Leng C B, Zhang X C, Hu R Z, et al. 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: 31-48.
- [17] 冷成彪, 张兴春, 王守旭, 等. 滇西北中甸松诺含矿斑岩的锆石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄及地质意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2008, 32(1): 124-130.
- [18] 秦朝建, 张兴春, 王守旭, 等. 云南中甸松诺铜金矿床流体包裹体研究[J]. *矿物学报*, 2009, 29(增刊): 239.
- [19] 庞振山, 杜杨清, 王功文, 等. 云南普朗复式岩体锆石 U-Pb 年龄和地球化学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2009, 25(1): 159-165.
- [20] Chen J L, Xu J F, Ren J B, et al. Geochronology and geochemical characteristics of Late Triassic porphyritic rocks from the Zhongdian arc, eastern Tibet, and their tectonic and metallogenic implications[J]. *Gondwana Research*, 2014, 26: 492-504.
- [21] 王守旭, 张兴春, 冷成彪, 等. 滇西北普朗斑岩铜矿锆石离子探针 U-Pb 年龄成矿时限及地质意义[J]. *岩石学报*, 2008, 24(10): 2313-2321.
- [22] 任江波, 许继峰, 陈建林. 中甸岛弧成矿斑岩的锆石年代学及其意义[J]. *岩石学报*, 2011, 27(9): 2591-2599.
- [23] Liu Y S, Gao S, Hu Z, et al. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51 (1/2): 537-571.
- [24] Cherniak D J. Diffusion in Accessory Minerals Zircon, Titanite, Apatite, Monazite and Xenotime[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, 72 (1): 827-869.
- [25] Ballard J R, Palin J M, 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]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3): 347-364.

- [26] Zhang C C, Sun W D, Wang J T, et al. Oxygen fugacity and porphyry mineralization: A zircon perspective of Dexing porphyry Cu deposit, China[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2018, 206: 343-363.
- [27] Loader M A, Wilkinson J J, Armstrong R N. The effect of titanite crystallisation on Eu and Ce anomalies in zircon and its implications for the assessment of porphyry Cu deposit fertility[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 472: 107-119.
- [28] Zhang C, Francois H, Ma C Q, et al. Tracing the evolution and distribution of F and Cl in plutonic systems from volatile-bearing minerals: a case study from the Liujiawa pluton (Dabie orogen, China) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2012, 164 (5): 859-879
- [29] McCubbin J D, Piccoli P M. Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive Mineral[J]. *ELEMENTS*, 2015, 11(3): 177-182
- [30] Piccoli P, Candela P. Apatite in felsic rocks - a model for the estimation of initial halogen concentrations in the bishop tuff (long valley) and tuolumne intrusive suite (sierra-nevada batholith) magmas[J]. *American Journal of Science*, 1994, 294(1): 92-135.
- [31] Mathez E A, Webster J D. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(5): 1275-1286.
- [32] Piccoli P M, Candela P A. Apatite in Igneous Systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 255-292.
- [33] Streck M J, Dilles J H. Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith[J]. *Geology*, 1998, 26(6): 523-526.
- [34] Imai, A. Metallogenesis of Porphyry Cu Deposits of the Western Luzon Arc, Philippines: K-Ar ages, SO₃ Contents of Microphenocrystic Apatite and Significance of Intrusive Rocks[J]. *Resource Geology*, 2002, 52(2): 147-161.
- [35] Li, J., Li, G., Qin, K., et al. Mineralogy and Mineral Chemistry of the Cretaceous Duolong Gold-Rich Porphyry Copper Deposit in the Bangongco Arc, Northern Tibet[J]. *Resource Geology*, 2012, 62: 19-41.
- [36] Candela P A. Controls on ore metal ratios in granite-related ore systems: an experimental and computational approach[J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 1992, 83(1-2): 317-326.
- [37] 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.
- [38] Burnham C W. Magmas and hydrothermal fluids, In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 3rd edition*[M]. John Wiley and Sons, New York, 1997, 63-123p.
- [39] Cline J S. Genesis of porphyry copper deposits : The behavior of water, chloride, and copper in crystallizing melts[J]. *Arizona Geol Soc Dig*, 1995, 20: 69-82.
- [40] Robb L J. Introduction to ore-forming process[M]. Malden :Blackwell Publishing, 2005.
- [41] Webster J D. Water solubility and chlorine partitioning in cl-rich granitic systems - effects of melt composition at 2 kbar and 800 °C[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(2): 679-687.
- [42] Sillitoe R H. Porphyry Copper Systems[J]. *Economic Geology*, 2010, 105(1): 3-41.
- [43] Idrus A, Kolb J, Meyer F M. Chemical Composition of Rock-Forming Minerals in Copper-Gold-Bearing Tonalite Porphyries at the Batu Hijau Deposit, Sumbawa Island, Indonesia: Implications for Crystallization Conditions and Fluorine-Chlorine Fugacity[J]. *Resource Geology*, 2007, 57: 102-113.
- [44] Richards J P. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6: 911-916.
- [45] Richards J P. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: implications for metallogeny[J]. *Lithos*, 2015, 233: 27-45.