

# 滇西北烂泥塘斑岩铜金矿床铁氧化物 LA-ICP-MS 微量元素特征及其地质意义

郭剑衡<sup>1,2</sup>,冷成彪<sup>1,3\*</sup>,张兴春<sup>1</sup>,张伟<sup>1</sup>,尹崇军<sup>4</sup>,张陆佳<sup>4</sup>,田振东<sup>1,2</sup>

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 100039;

3.东华理工大学核资源与环境国家重点实验室,江西 南昌 330013;

4.云南华西矿产资源有限公司,云南 昆明 650200

**摘要:**烂泥塘斑岩铜金矿床位于云南省西北部的中甸地区,矿体主要以细脉—浸染状、网脉状产于石英—长斑岩和石英闪长玢岩之中。矿区热液蚀变作用发育,围绕矿体由深部至浅部依次发育钾化带、绿泥石—绢云母化带、绢云母化带和泥化带。钾化带中发育3种不同产状的磁铁矿,根据磁铁矿产出状态与脉体之间的相互穿插关系,将其划分为浸染状分布的磁铁矿(I类)、单一脉状磁铁矿(II类)和石英—硫化物脉中的磁铁矿(III类)。此外,矿区常见产于成矿期后白云石—石英—石英大脉中的镜铁矿。采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)对上述铁氧化物进行了原位微区成分测试。结果表明:3类磁铁矿均富集Ti、V、Cr、Ni、Co、Al、Mg、Mn、Ga和Zn等微量元素。早期I类磁铁矿含有钛铁矿出溶体,与II、III类磁铁矿相比,相对富集Mg、Ni和V等元素,属于岩浆磁铁矿;II类磁铁矿相对富集Mn、Zn、Sn和Sc等元素,属于热液磁铁矿。岩浆磁铁矿(I类磁铁矿)与后期脉状磁铁矿(II类和III类)相比,Ti、Al和Cr等元素含量相差不大。这可能是由于后期热液蚀变对I类磁铁矿的强烈改造,导致其中Ti、Al和Cr等元素含量降低(通常岩浆磁铁矿比热液磁铁矿更富集Ti、Al和Cr)。II、III类脉状磁铁矿属于热液磁铁矿且二者微量元素含量差别不大,说明它们属于同一期流体中沉淀的产物。与磁铁矿相比,镜铁矿中的Ti、Al和V元素含量相差不大,而Cr、Ga、Ni和Co等元素含量比磁铁矿低一个数量级。结合前人资料,认为Al、Mn、Mg和Sc元素在磁铁矿中主要以类质同象形式存在,而Ca、S、Cu、Ba、Sr和Zr等元素主要以显微包裹体形式存在。钾化带中广泛发育的磁铁矿—赤铁矿共生组合、镜铁矿以及磁铁矿中异常低的Mn含量表明,烂泥塘矿区成矿流体的氧逸度高达赤铁矿—磁铁矿缓冲线。

**关键词:**斑岩铜金矿床;磁铁矿;LA-ICP-MS;氧逸度;热液蚀变;烂泥塘;滇西北地区

中图分类号:P618.51 文献标志码:A 文章编号:1005-2518(2019)05-0659-19 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2019.05.659

引用格式:GUO Jianheng, LENG Chengbiao, ZHANG Xingchun, et al. Trace Elemental Compositions of Iron Oxides from the Lan-nitang Porphyry Cu-Au Deposit in the Zhongdian Region (Northwest Yunnan) and the Geological Significances: A LA-ICP-MS Study[J]. Gold Science and Technology, 2019, 27(5): 659-677. 郭剑衡, 冷成彪, 张兴春, 等. 滇西北烂泥塘斑岩铜金矿床铁氧化物 LA-ICP-MS 微量元素特征及其地质意义[J]. 黄金科学技术, 2019, 27(5): 659-677.

磁铁矿是自然界分布极为广泛的矿物之一,既可以出现在沉积岩、火成岩和变质岩等各类不同岩性地质体中,也能作为矿石矿物分布在多种类型的铁矿床中(如钒钛磁铁矿、条带型铁矿、Kiruna型铁

收稿日期:2019-06-28;修订日期:2019-08-03

基金项目:国家重点研发计划项目“青藏高原大陆碰撞斑岩铜—钼—金矿系统结构与形成机制”(编号:2016YFC0600305)和国家自然科学基金项目“滇西北中甸岛弧印支期斑岩铜矿床的保存与剥蚀程度研究:低温年代学制约”(编号:41373051)联合资助

作者简介:郭剑衡(1992-),女,甘肃张掖人,博士研究生,从事矿物学、岩石学和矿床学专业研究工作。124322611@qq.com

\*通信作者:冷成彪(1982-),男,山东临沂人,教授,从事矿床地质与地球化学研究工作。lcb8207@163.com

矿和铁氧化物铜金矿床等)<sup>[1]</sup>。磁铁矿中含有大量的微量元素(Mg、Al、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Pb、Sn、Pb、Sc、Cu),这些微量元素的含量与磁铁矿形成时岩浆和流体的组成、温度、氧逸度及硫逸度等多种因素密切相关<sup>[1-4]</sup>,这使得磁铁矿成为岩石成因和矿床勘查应用的重要指示剂<sup>[2-4]</sup>。近年来,随着激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)方法在单矿物微区微量元素分析中的应用,许多学者研究了不同类型矿床中磁铁矿的标型特征,并取得了若干重要成果<sup>[5-10]</sup>。Pisiaka等<sup>[11]</sup>提出磁铁矿的微量元素可以有效指示底部隐伏的斑岩体。Dupuis等<sup>[9]</sup>提出的(Al+Ca+Mn)-(Ti+V)判别图和Nadoll等<sup>[10]</sup>提出的Ni/(Cr+Mn)-(Ti+V)判别图,可以区分不同成矿环境下产生的磁铁矿(如钒钛磁铁矿矿床、斑岩—矽卡岩矿床、Kiruna型铁矿床、铁氧化物铜金矿床和条带型铁矿等)。然而,后期流体蚀变作用的叠加以及氧逸度、温度等外界因素的改变,会使原生磁铁矿结构和微量元素含量发生变化,从而导致上述判别图解不够准确。胡浩等<sup>[12-13]</sup>和Wen等<sup>[14]</sup>对磁铁矿岩相学和微量元素进行研究发现,岩浆磁铁矿在流体交代作用下会发生溶解—再沉淀现象,使得磁铁矿结构和微量元素含量发生改变(Ti、Al、Mg、Cr、Mn和Zn等元素亏损,Fe元素富集)。同时,原生磁铁矿氧化成为磁赤铁矿或镜铁矿的过程中,由于原子价态与半径不一致会降低二价阳离子在磁铁矿中的含量<sup>[15]</sup>。因此,对磁铁矿结构和微量元素进行深入研究,不仅可以明确磁铁矿经历的后期改造作用,而且能够进一步鉴定上述判别图解的适用性。

在斑岩型和矽卡岩型矿床中,磁铁矿既作为岩体中普遍存在的副矿物,也常常以热液蚀变矿物的形式出现<sup>[1]</sup>。前人对斑岩矿床中产出的磁铁矿进行了大量研究,发现斑岩型矿床中分布着岩浆磁铁矿和热液磁铁矿,且二者具有不同的岩相学和微量元素组成特征<sup>[5-10]</sup>。岩浆磁铁矿以浸染状产出在岩体或靠近岩体中心的钾化带中,通常含有较多的Ti、V、Al、Cr和Ga等元素。这与岩浆磁铁矿形成于较高的温度以及继承了较多岩浆成分有关,而热液磁铁矿以不同类型的细脉状和浸染状产出于岩体的钾化带和绿泥石—绢云母蚀变带中。热液磁铁矿含有相对较高的Ni、Mn、Co、Sn

和Zn等元素,这与热液磁铁矿从流体中沉淀且继承更多的流体成分有关<sup>[2-3,10]</sup>。矽卡岩型矿床中块状磁铁矿属于富Fe流体交代而成的热液磁铁矿,其含有相对较高的Mn、Mg,这与矽卡岩矿化过程中广泛发育的水岩相互作用密切相关<sup>[16-18]</sup>。斑岩型和矽卡岩型矿床中广泛发育的热液对原生磁铁矿的改造,有助于进一步探讨不同类型磁铁矿的微量元素差异以及热液的成分、温度和氧逸度等特征。

烂泥塘斑岩铜金矿床位于滇西北迪庆藏族自治州东部,矿床中发育多期热液蚀变带,含有浸染状和脉状2种产状的磁铁矿,主要分布在钾化蚀变带和绿泥石—绢云母化蚀变带中。同时,成矿期后的白云石—石英大脉中发育有镜铁矿。本文在详细的野外地质调查和室内鉴定工作的基础上,利用LA-ICP-MS方法对烂泥塘矿床中不同产状的磁铁矿和镜铁矿进行了原位微区成分测试,据此对该斑岩型矿床中铁氧化物的微量元素特征及其地质意义进行了探讨。

## 1 区域地质背景

中甸岩浆弧位于义敦弧的南端,主体为近SN向延伸,其东部和南部以甘孜—理塘缝合带为界,西部以SSE向延伸的乡城—格咱深大断裂为界<sup>[19-23]</sup>。区域内断裂和褶皱发育,一系列NW向紧密线性褶皱和同向断裂是控制变质作用和岩浆活动的主要构造。晚期发育规模较小的NE向断层,切断了早期断裂及褶皱(图1)。中甸地区的沉积岩系主要为上三叠统,从下往上依次为曲嘎寺组、图姆沟组和喇嘛亚组。中甸地区的岩浆活动主要经历了印支期俯冲造山作用(237~206 Ma)、燕山期碰撞造山作用(135~73 Ma)和喜山期陆内汇聚作用(65~15 Ma)<sup>[22,24]</sup>。俯冲造山过程中的中酸性岩浆侵入活动,形成了该区的雪鸡坪、普朗和烂泥塘等斑岩型铜多金属矿床,以及浪都矽卡岩型铜多金属矿床;碰撞造山阶段的花岗岩侵入和期后热液活动,形成了一些蚀变花岗岩—热液石英脉型为主的钨—钼矿化,以休瓦促、红山和热林等为代表;陆内造山过程中的二长(斑)岩侵入活动,形成了诺东和东炉房等斑岩型铜矿化点<sup>[25-33]</sup>。

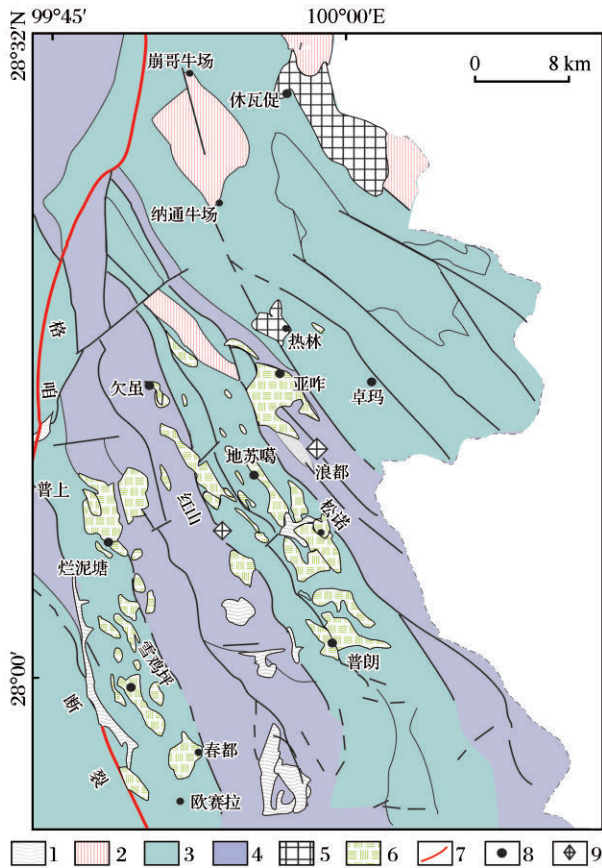


图1 中甸弧区域地质简图(底图据文献[30-31]修改)

Fig.1 Regional geological map of the Zhongdian arc (modified after references [30-31])

1. 第四系; 2. 喇嘛亚组; 3. 图姆沟组; 4. 曲嘎土寺组; 5. 燕山期花岗岩;
6. 印支期斑岩体; 7. 断裂; 8. 斑岩型矿床; 9. 砂卡岩型矿床

## 2 矿区地质特征

烂泥塘斑岩铜金矿床地处中甸岩浆弧的西带, 格咱断裂东侧约 5 km 处。地理坐标为 99°48'E~99°49'E, 28°06'N~28°08'N。自 20 世纪 60 年代起, 云南地矿局在该地区开展了大量物化探工作。从 2006 年开始, 云南华西矿产资源有限公司在该地区开展了大量地质矿产调查和钻孔勘探工作。截至 2013 年底, 该矿床探明的铜金属量为  $40 \times 10^4$  t, 平均品位为 0.38%; 伴生金金属量超过 30 t, 平均品位为  $0.24 \times 10^{-6}$  [34]。

矿区出露地层为上三叠统图姆沟组二段一亚段, 岩性主要为蚀变安山岩和蚀变安山质凝灰岩, 总体上属于火山岩系—碎屑岩建造。矿区内断裂发育, NW 向断裂规模较大, 与主构造线方向一致,

还发育有近 EW 向次级张裂隙。NW 向断裂切穿矿体, 构造活动使区内岩体出现强烈的片理化(图 2)。

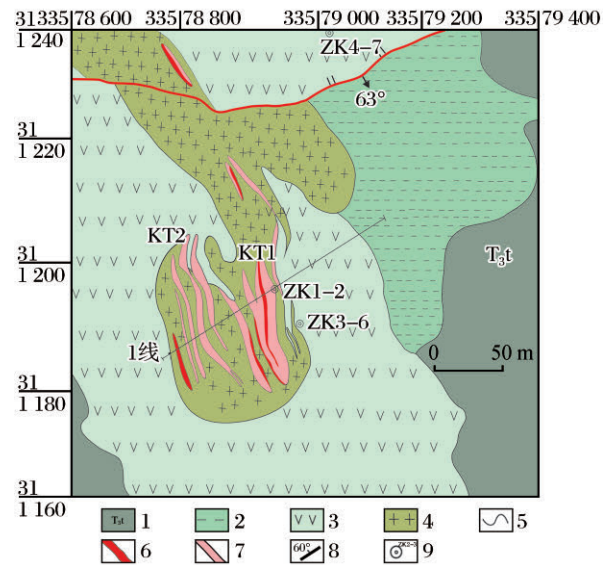


图2 烂泥塘斑岩铜金矿区地质简图  
(底图据文献[34]修改)

Fig.2 Geological sketch map of the Lannitang porphyry Cu-Au deposit (modified after reference [34])

1. 蚀变安山岩; 2. 闪长玢岩; 3. 石英闪长玢岩; 4. 石英二长斑岩; 5. 地质界线;
6. 工业矿体; 7. 低品位矿体; 8. 实测断层; 9. 取样钻孔

区内印支期岩浆岩发育, 岩性以中—中酸性浅成—超浅成侵入岩为主, 从早到晚依次为闪长玢岩、石英闪长玢岩和石英二长斑岩。闪长玢岩分布于矿体的北东侧, 岩石呈灰绿色, 斑晶主要由斜长石、角闪石和少量石英组成, 基质主要由长英质及暗色矿物组成。角闪石多被绿泥石和绿帘石交代, 斜长石呈现轻微的绢云母化, 岩体发生弱蚀变作用。石英闪长玢岩呈 NW 向分布, 出露于闪长玢岩的南西侧, 岩石呈灰白色, 岩体发育片理化, 斑晶主要由斜长石、角闪石和石英组成, 偶见钾长石和黑云母, 基质由斜长石、石英和少量钾长石组成, 岩体发生黄铁绢英岩化蚀变。石英二长斑岩出露于矿体中部, 呈岩枝状侵入于石英闪长玢岩中, 岩石呈灰绿—浅灰色, 中粒斑状结构, 片理化不发育, 斑晶主要由斜长石、钾长石和石英组成, 基质主要由钾长石、斜长石、石英和少量云母组成。金属矿物主要由磁铁矿、黄铜矿和黄铁矿组成。

矿体主要分布在石英二长斑岩中, 呈 NNW 向展布(图 2、图 3), 根据矿体的空间位置和赋矿围岩

性质,圈出2条矿体,分别为KT1和KT2。KT1矿体的顶底板岩石均为石英二长斑岩,矿体呈似层状和透镜状,连续性较好。矿体产状与斑岩产状基本一致,走向NW,倾向NE,倾角平均为65°。KT2矿体位于KT1矿体的下部,位于整个矿体的底部,主要产于石英闪长玢岩中,矿体呈透镜状,不连续分布。矿体产状与斑岩产状基本一致,总体走向NW-SE,倾向NE,平均倾角为65°。

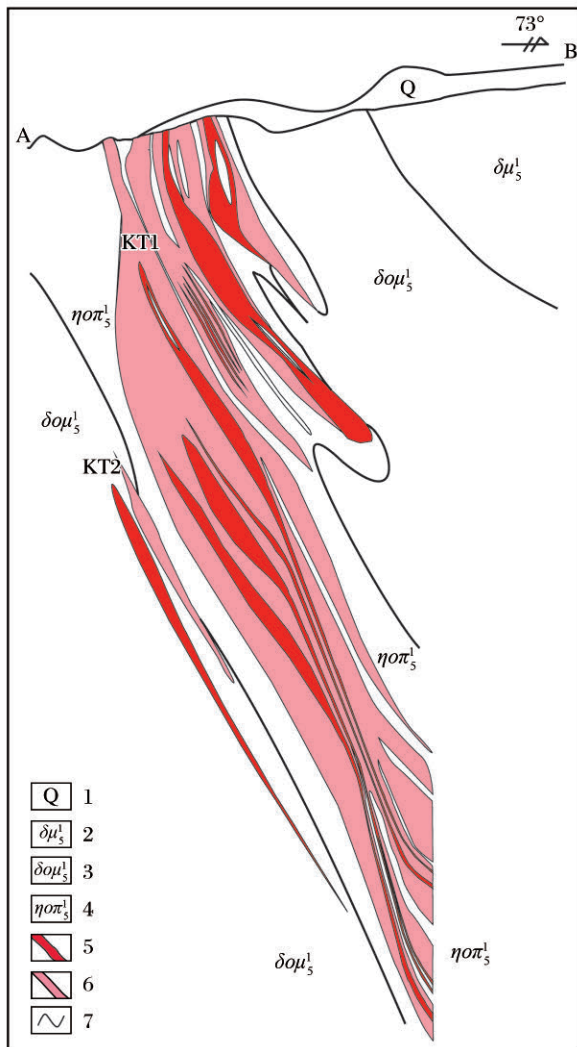


图3 烂泥塘斑岩铜金矿床1号勘探线剖面图(位置见图2;底图据文献[34]修改)

Fig.3 Cross section of No.1 exploration line in the Lan-nitang porphyry Cu-Au deposit (location in Fig.2; modified after reference [34])

1. 第四系;2. 闪长岩;3. 石英闪长玢岩;4. 石英二长斑岩;5. 矿体;  
6. 低品位矿体;7. 地质界线

矿石结构主要为细脉—浸染状和网脉状。矿石矿物简单,金属矿物主要有黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿和镜铁矿,含有少量闪锌矿、方铅矿、孔雀石、褐铁矿和辉钼矿。脉石矿物主要有石英、伊利石、铁白云石、方解石、硬石膏、石膏和绿泥石等。矿化从深部至浅部具有较明显的分带特征。在绿泥石—绢云母化蚀变带中,黄铜矿以团块状与石英、白云石及石膏共生。分析结果显示,Au与Cu元素之间具有明显的正相关关系<sup>[34]</sup>。闪锌矿和方铅矿主要产于地表出露的石英脉—硫化物大脉中,辉钼矿以薄层状产于构造裂隙中。

区内围岩蚀变强烈,由深部至浅部大致可划分为钾化带、绿泥石—绢云母化带、绢云母化带和泥化带。矿体底部为钾化带,岩石发生钾长石化,呈浅肉红色[图4(a)],赋存有浸染状磁铁矿和大量脉状磁铁矿,矿物组合为钾长石、磁铁矿、石英、黄铜矿和黄铁矿。向上过渡为绿泥石—绢云母化带,岩石呈灰绿色,黑云母和角闪石等暗色矿物发生绿泥石化蚀变,斜长石发生绢云母化蚀变。此带中磁铁矿脉逐渐减少,出现石英+硫化物脉,矿物组合为绿泥石、绢云母、磁铁矿、石英、石膏、黄铜矿和黄铁矿。绿泥石—绢云母化带之上为绢云母化带,岩石呈灰白色,主要发生斜长石的绢云母化,同时伴有石英±碳酸盐±石膏脉的大量产出,矿物组合为绢云母、石英、方解石、白云石、黄铁矿和少量镜铁矿。顶部为泥化带,矿物组合为高岭石、伊利石等黏土矿物和石英、黄铁矿。钾化带普遍遭受绿泥石—绢云母化的叠加,而绢云母化蚀变又常常叠加在先前的蚀变带之上。

烂泥塘矿床的钾化带和绿泥石—绢云母化带中发育有大量磁铁矿,根据其产状及脉体穿插关系大致划分为3类(磁铁矿手标本及镜下照片见图4、图5)。Ⅰ类磁铁矿:他形,呈浸染状产于钾化带中,内部常含有微细钛铁矿出溶体(Fe-Ti氧化物;Fe/Ti原子比为1:1),由于钾化蚀变阶段形成的Ⅰ类磁铁矿普遍遭受了后期的绿泥石—绢云母化蚀变,因此这类磁铁矿常与暗色矿物(角闪石、云母)蚀变产生的绿泥石伴生[图5(a)、5(b)]。Ⅱ类磁铁矿:半自形—他形,呈单一的磁铁矿脉体产于钾化带中[图4(a)~4(c)、图5(c)],常常被后期的磁铁矿+烟灰色石英脉、白云石+乳白色石英脉体截穿。Ⅲ类磁铁矿

矿:他形细粒集合体,产于烟灰色石英+磁铁矿脉中[图4(a)、4(b),图5(d)、5(e)],这种脉体主要分布在钾化带中,普遍经历了后期的绿泥石—绢云母化蚀变。常见Ⅲ类磁铁矿—石英脉切穿Ⅱ类单一磁铁矿脉,浸染状磁铁矿又被后期脉状磁铁矿叠加[图4(a)~4(c)]。因此,在时间序列上,Ⅰ类磁铁矿形成时间最早,Ⅱ类磁铁矿形成时间又早于Ⅲ类磁

铁矿。Ⅱ类与Ⅲ类磁铁矿颗粒间隙中常填充有黄铜矿和黄铁矿等硫化物[图5(e)、5(f)]。

烂泥塘矿床中还见有叶片状镜铁矿[图4(f)、图5(f)],其结晶较好,在正交偏光镜下呈灰白色略带蓝白色,未见镜铁矿与磁铁矿交代共生现象。镜铁矿产于成矿晚期的石英+白云石±石膏脉体中,这种脉体主要产于外围的绢云母化带中。

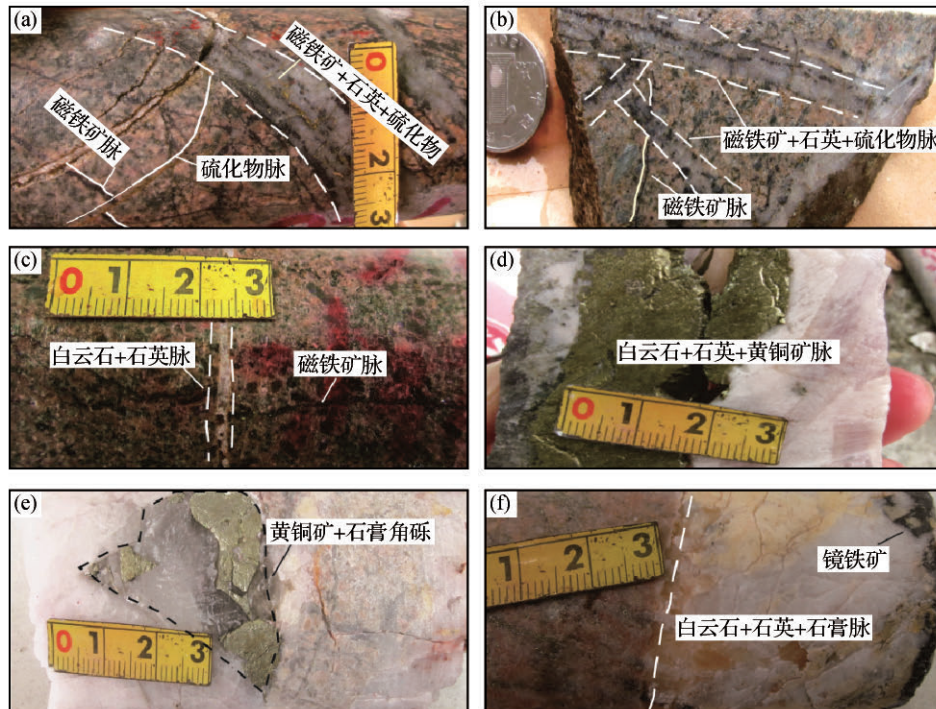


图4 烂泥塘斑岩铜金矿床不同矿化阶段代表性样品照片

Fig.4 Photos of some representative ore samples at different mineralization stages from the Lannitang porphyry Cu-Au deposit

(a) 硫化物脉切穿单一磁铁矿脉,磁铁矿—石英脉切穿磁铁矿和硫化物脉;(b) 磁铁矿—石英硫化物脉切穿磁铁矿脉;(c) 后期白云石石英脉切穿磁铁矿脉;(d) 白云石—石英—黄铜矿粗脉;(e) 黄铜矿—石膏角砾被后期白云石—石英脉所包裹;(f) 镜铁矿存在于晚期白云石—石英—石膏脉之中

### 3 采样与测试分析

本研究选择矿区3个代表性钻孔(ZK1-2、ZK3-7和ZK4-7)和1个平硐进行采样,共采集17件含有磁铁矿的岩(矿)石标本,其中Ⅰ类磁铁矿样品3件,Ⅱ类磁铁矿样品3件,Ⅲ类磁铁矿16件,含镜铁矿的样品2件。样品采集位置见表1。

#### 3.1 测试方法

本次实验工作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。首先将采集的样品制成光薄片,在显微镜下鉴定后圈定不同产

状的磁铁矿,然后进行激光剥蚀电感耦合等离子质谱测试分析。激光剥蚀系统由美国Coherent公司生产的193 nm准分子激光系统和Agilent公司生产的7700X型电感耦合等离子质谱仪组成。氦气为载气,激光剥蚀出的气溶胶与氦气混合后通过Y型接头与氩气共同进入ICP-MS中。测试采用的能量密度为6 J/cm<sup>2</sup>,剥蚀频率为5 Hz,束斑大小为32 μm,氦气流量为620 mL/min。进行点剥蚀时,采集仪器背景值为15 s,信号采集60 s。测试过程中以GSE-1G、BHVO-2G、BCR-2G和BIR-1G作为外标,Fe元素含量作为内标校正仪器质量歧视与元

素分馏, GSE-1g用于校正仪器漂移。天然磁铁矿 BC-28 (Bushveld 岩体, 实验室内标) 作为测试中的

质控样品, 监控微量元素的数据质量。原始数据的计算利用 ICPMSDataCal 软件进行离线处理<sup>[35]</sup>。

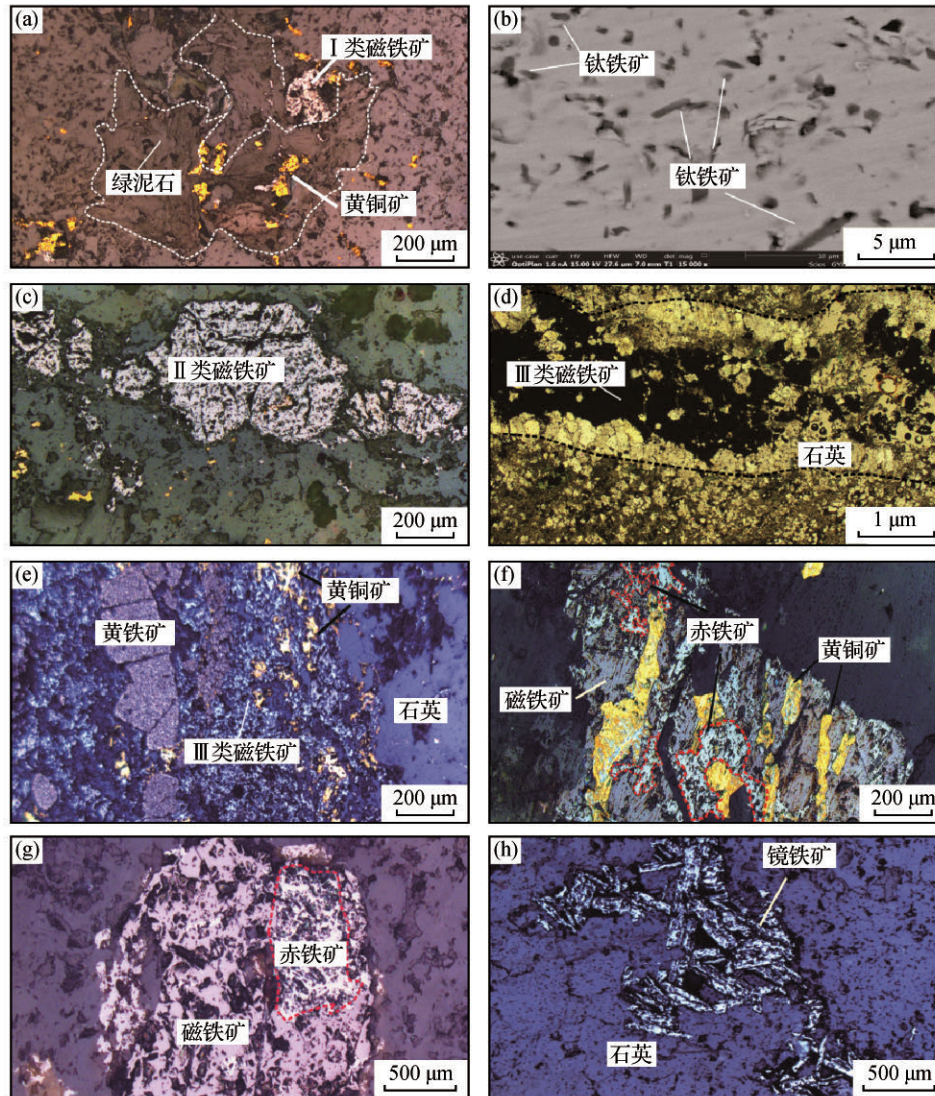


图5 烂泥塘斑岩铜金矿床典型矿石样品的镜下显微照片

Fig.5 Microphotos of typical ore samples from Lannitang porphyry Cu-Au deposit

(a) 反射光下的 I 类磁铁矿, 黑云母蚀变形成的绿泥石与 I 类磁铁矿密切共生; (b) 含有钛铁矿出溶体的 I 类磁铁矿; (c) 反射光下的 II 类磁铁矿单一脉; (d) 正交偏光镜下 III 类磁铁矿+石英脉; (e) 反射光下的磁铁矿+石英脉; (f) 石英磁铁矿脉, 磁铁矿裂隙中填充后期黄铜矿; (g) 赤铁矿—磁铁矿共生现象; (h) 后期石英—白云石脉中的叶片状镜铁矿

### 3.2 测试结果

本次工作对烂泥塘矿区 17 件样品中的磁铁矿 (93 个点) 进行分析, 分析结果列于图 6、图 7 和表 2 中。磁铁矿中全铁含量介于 94.7%~99.2% 之间, 除 Fe 元素之外, 还含有 Ti、Al、Mg 和 V 等微量元素, 以及 Si、Ca、Cr、Zn、Ni、Co、Pb、Mn、Cu、Sc、Sn 和 Ga 多

种可以检测到的微量元素, 其他元素如 Sb、Rb、Sr、Hf、Ta、Th 和 U 等均低于其检出限。

I 类磁铁矿具有相对较高的  $w(\text{Cr})$   $[(143 \pm 95.3) \times 10^{-6}]$  (均值±标准偏差, 下同)、 $w(\text{Ti})$   $[(5\ 687 \pm 2\ 117) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{V})$   $[(1\ 092 \pm 487) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Ni})$   $[(18 \pm 16.2) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Mg})$   $[(1\ 121 \pm 1\ 987) \times 10^{-6}]$ ,

表 1 样品编号、采样位置及其矿石标本描述  
Table 1 Ore sample number, location and its description

样品编号	钻孔编号	采样位置/m	磁铁矿分类	样品描述
ZK1-2-6	ZK1-2	180	I类+Ⅲ类	绿泥石-绢云母化,石英+磁铁矿脉体
ZK1-2-7	ZK1-2	251	I类+Ⅲ类	绿泥石-绢云母化,石英+磁铁矿脉体
ZK1-2-9	ZK1-2	279.5	Ⅲ类	绿泥石-绢云母化,石英+磁铁矿脉
ZK1-2-11	ZK1-2	326	Ⅱ类	钾化叠加绿泥石-绢云母化,单一磁铁矿脉
ZK1-2-16	ZK1-2	360	Ⅲ类	钾化蚀变,石英+磁铁矿脉
ZK1-2-30	ZK1-2	720	I类	钾化蚀变,单一磁铁矿脉与石英+磁铁矿脉体
ZK3-7-2	ZK3-7	196.7	Ⅲ类	钾化蚀变叠加绿泥石-绢云母化蚀变石英+磁铁矿脉
ZK3-7-4	ZK3-7	198	Ⅲ类	钾化蚀变叠加绿泥石-绢云母化石英+磁铁矿脉
ZK3-7-5	ZK3-7	198.7	Ⅱ类	钾化蚀变叠加绿泥石-绢云母化蚀变单一磁铁矿脉与石英+磁铁矿脉
ZK3-7-9	ZK3-7	228	Ⅱ类+Ⅲ类	钾化蚀变,石英+磁铁矿脉
ZK3-7-10	ZK3-7	312	镜铁矿	绿泥石-绢云母化蚀变,石英+白云石+黄铁矿+镜铁矿
ZK3-7-11	ZK3-7	314	Ⅲ类	钾化蚀变,石英+磁铁矿呈网脉状
ZK4-7-9	ZK4-7	895	I类+Ⅲ类	绿泥石-绢云母化蚀变,石英+磁铁矿脉
LNT14-2		平硐矿石堆	I类+Ⅲ类	钾化蚀变叠加绢云母化蚀变,石英+磁铁矿脉

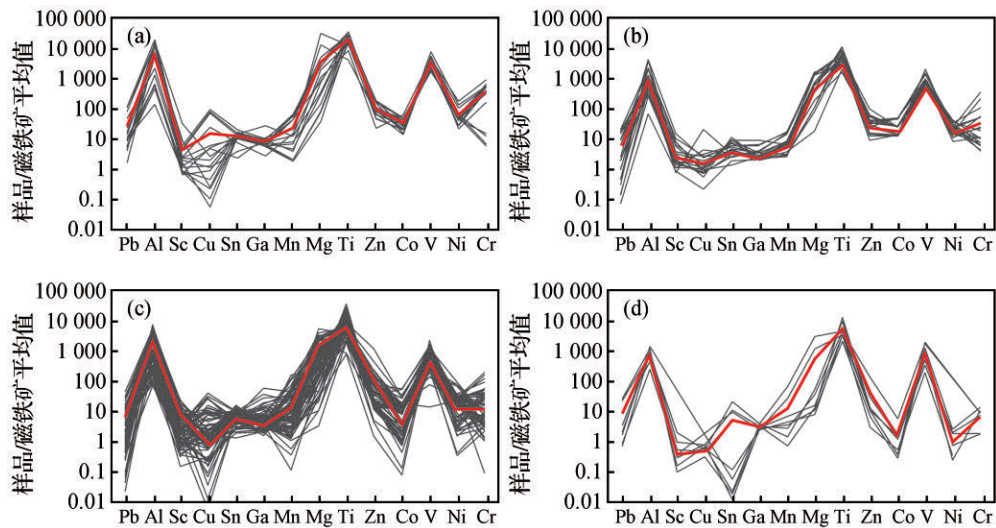


图 6 烂泥塘斑岩铜金矿床铁氧化物微量元素蛛网图(缺失的点表示低于检出限)

Fig.6 Multi-element spider diagrams of iron oxides from the Lannitang porphyry Cu-Au deposit

(a) I类磁铁矿;(b) II类磁铁矿;(c) III类磁铁矿;(d)镜铁矿

而  $w(\text{Sc}) [(2.35 \pm 3.58) \times 10^{-6}]$  含量相对较低。

Ⅱ类磁铁矿  $w(\text{Co})$  含量相对较高  $[(27 \pm 15.4) \times 10^{-6}]$ , 而  $w(\text{Mn}) [(8.3 \pm 4.9) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Sn}) [(5.95 \pm 3.27) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Zn}) [(33.8 \pm 19.4) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Ga}) [(3.85 \pm 2.05) \times 10^{-6}]$  含量相对较低。

Ⅲ类磁铁矿与其他两类磁铁矿相比,  $w(\text{Al}) [(2\ 651 \pm 1\ 853) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Zn}) [(96.8 \pm 163) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Sc}) [(5.51 \pm 5.64) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Mn}) [(18.6 \pm 24.8) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Ga}) [(9.06 \pm 7.53) \times 10^{-6}]$  含量相对较高, 而

$w(\text{Cr}) [(20.9 \pm 37.6) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{V}) [(729 \pm 365) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Pb}) [(5.28 \pm 5.56) \times 10^{-6}]$  含量相对较低。

镜铁矿除  $w(\text{Al}) [(916 \pm 561) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{V}) [(916 \pm 600) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Ti}) [(5\ 117 \pm 3\ 509) \times 10^{-6}]$  含量无明显变化之外, 其他元素如 Si、Mg、Zn、Sn、Ga 和 Cr 等含量均比磁铁矿低, 其中  $w(\text{Ni}) [(0.9 \pm 0.89) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Co}) [(1.35 \pm 1.57) \times 10^{-6}]$ 、 $w(\text{Sc}) [(0.5 \pm 0.58) \times 10^{-6}]$  和  $w(\text{Cu}) [(0.43 \pm 0.3) \times 10^{-6}]$  含量比磁铁矿至少低一个数量级。

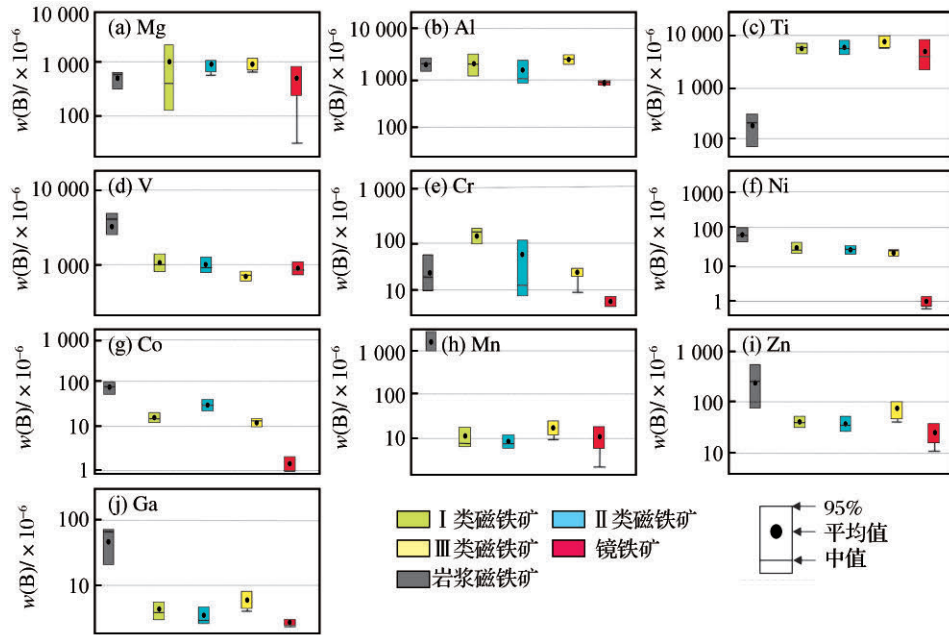


图7 烂泥塘斑岩铜金矿床铁氧化物中主要微量元素箱线图

Fig.7 Box and whisker plots for important magnetite minor and trace element of iron oxides from the Lannitang porphyry Cu-Au deposit

注:箱体的上线和下线表示数据95%的置信区间的上限和下限;黑色的横线代表中值;黑色实心圆代表平均值

表2 烂泥塘铜金矿铁氧化物 LA-ICP-MS 微量元素测试结果

Table 2 LA-ICP-MS trace element analysis data of iron oxides from the Lannitang porphyry Cu-Au deposit ( $\times 10^{-6}$ )

样品	I类:浸染状磁铁矿(17个)																
	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
1-2-7-01	97.3	980	2 044	4.91	4 321	445	5 675	623	3.3	27.1	23.2	24.0	75.7	0.2	4.15	8.6	1.1
LNT14-2-01	98.6	18	59	0.58	1 599	58.3	5 364	663	131.0	1.2	20.3	21.1	47.2	0.3	3.21	7.1	5.6
LNT14-2-02	98.5	291	226	0.50	1 457	<LOD	5 475	566	3.8	20.8	20.2	28.8	37.8	2.9	3.28	6.2	5.8
LNT14-2-03	98.8	34	171	0.58	1 538	9.9	4 302	634	8.0	1.3	23.1	21.0	41.0	0.2	3.65	5.8	3.3
LNT14-2-04	98.2	61	242	0.46	1 403	1 178	7 039	782	207.0	4.4	13.6	13.7	49.9	0.6	3.66	7.4	3.4
LNT14-2-05	98.3	37	215	0.74	1 345	82.9	6 903	680	158.0	1.3	16.0	19.6	36.0	0.8	3.33	7.9	5.1
LNT14-2-06	97.3	134	3 287	0.55	1 455	838	7 335	780	148	6.6	22.3	13.3	68.9	0.1	13.4	7.7	2.4
1-2-6-16	97.4	271	1 924	1.42	3 840	478	6 645	629	192	2.3	14.3	21.4	28.9	1.2	5.0	8.3	11.8
1-2-7-03	98.4	115	441	1.06	2 010	1 322	5 246	972	206	2.6	12.5	21.3	74.7	<LOD	4.07	6.8	4.6
1-2-7-05	98.2	377	1 775	1.56	1 155	45.2	2 381	1 335	197	7.8	28.7	45.7	11.2	12.0	1.67	4.2	7.3
1-2-30-1-10	97.8	632	1 516	1.46	9 132	1 737	3 922	2 233	209	3.8	10.0	57.4	21.1	3.4	3.29	5.4	3.1
1-2-30-1-12	96.8	3 532	4 103	0.84	5 593	34.3	1 244	1 347	320	10.5	7.4	72.9	31.2	2.8	5.82	1.4	8.5
1-2-30-1-14	95.4	1 102	5 168	2.72	5 671	1 159	8 767	1 135	126	20.6	10.0	22.9	39.2	36.0	4.18	7.7	48.9
4-7-9-1-01	96.2	782	3 703	3.41	3 074	<LOD	8 897	1 646	216	26.2	10.6	28.5	36.6	40.9	5.46	10.1	47.3
4-7-9-1-02	96.4	1 115	3 774	2.59	3 762	40.6	6 656	1 499	236	30.1	11.0	24.7	47.5	31.5	5.14	6.7	36.0
4-7-9-1-03	95.6	1 508	4 378	15.4	7 207	1 282	7 410	1 679	6.5	27.5	10.0	28.7	22.1	1.6	3.96	6.2	2.7
4-7-9-1-04	95.6	8 062	700	1.25	1 965	268	3 434	1 363	68.5	6.8	7.9	10.9	66.4	0.7	4.19	2.3	21.9
平均值	97.3	1 121	1 984	2.35	3 325	561	5 688	1 092	143	11.8	15.4	28.0	43.3	7.96	4.56	6.46	12.8
标准差	1.15	1 987	1 746	3.58	2 372	595	2 118	487	95.3	10.8	6.4	16.2	19.0	13.41	2.48	2.14	15.4



续表2

样品	II类:单一磁铁矿脉(15个)																
	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
3-7-5-08	98.4	86	383	1.23	1 793	48.4	5 395	973	6.9	3.5	27.9	28.8	68.8	3.4	3.83	6.7	10.5
3-7-5-10	95.3	1 676	4 686	16.58	1 256	41.2	7 127	561	119.0	18.3	26.9	37.5	47.4	1.1	7.29	5.2	2.1
3-7-5-11	99.0	210	490	1.55	1 324	143	1 809	895	4.7	5.8	28.6	23.2	37.9	2.6	2.86	6.5	2.7
3-7-5-12	97.1	1 447	2 499	9.08	6 241	1362	3 378	893	6.6	15.6	27.3	24.4	63.8	1.0	4.63	1.5	0.1
3-7-9-01	97.0	1 793	2 258	11.23	946	21.9	3 184	708	11.9	17.1	27.8	24.9	59.1	0.9	4.23	2.9	0.5
3-7-9-02	99.2	20	74	0.94	1 862	348	2 267	887	11.2	4.2	54.0	45.6	27.8	3.0	2.29	2.8	1.0
3-7-9-03	97.0	831	1 416	7.07	1 321	175	9 542	1 083	20.6	9.3	55.6	39.3	<LOD	0.2	3.09	2.1	0.1
3-7-9-07	98.0	120	285	2.09	2 915	800	7 943	1 598	4.3	3.4	53.3	34.5	33.9	1.1	2.18	8.6	1.2
1-2-11-01	98.2	486	764	1.20	1 428	1 085	3 649	796	62.7	5.9	14.2	11.9	17.7	1.6	2.92	7.8	2.1
1-2-11-01	97.9	670	680	1.78	2 316	1 394	5 656	886	27.5	6.9	13.6	12.3	15.8	1.3	2.41	10.2	0.2
1-2-11-04	96.8	700	4 322	2.70	2 883	153	8 943	889	12.7	7.2	16.0	9.3	25.8	1.8	9.8	5.0	17.9
1-2-11-04	98.0	378	866	1.86	1 683	623	5 278	2 243	245	9.0	15.7	18.1	33.8	1.5	3.75	10.2	0.3
1-2-11-05	98.4	682	297	1.83	16 132	700	5 315	781	8.3	7.3	13.7	16.7	13.7	0.9	2.72	10.1	10.0
1-2-11-06	98.2	465	959	0.85	3 642	172	4 373	707	24.8	2.8	14.8	15.3	10.2	0.8	2.55	3.5	18.3
1-2-11-07	97.4	1 439	2 441	3.62	4 559	1 303	3 438	871	11.2	8.0	15.0	17.3	17.4	2.1	2.84	4.5	23.0
平均值	97.7	734	1 495	4.20	3 353	558	5 153	985	38.5	8.3	27.0	23.9	33.8	0.8	3.83	3.5	18.3
标准差	0.99	590	1 457	4.70	3 820	518	2 361	417	64.5	4.9	15.4	11.1	19.4	22.6	2.1	3.5	19.6
样品	III类:石英+磁铁矿脉																
	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
1-2-7-06	95.8	2 831	5 495	22.97	1 708	59.9	7 338	427	3.9	5.6	4.5	13.2	147.2	2.1	7.43	4.5	23.0
1-2-7-09	97	1 232	3 801	2.01	2 106	266	4 229	1 034	15.4	1.6	3.5	32	139	2.84	7.32	5.95	7.1
1-2-7-10	97.3	860	3 832	4.17	5 221	156	5 882	1 234	5	28.7	3.3	6.3	77.2	4.91	18.58	3.17	8.1
3-7-11-01	98.8	148	1 512	1.43	5 989	111	2 248	1 210	1.1	9.5	2.8	8.6	17.2	<LOD	9.97	<LOD	<LOD
3-7-11-02	97.1	1 187	3 350	13.42	9 929	806	6 084	1 146	4.7	21.4	2.2	12.9	63.7	1.3	36.5	11	0.3
样品	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
3-7-11-04	97.7	705	4 221	12.38	3 510	230	4 049	842	3.4	44.2	4.7	12.9	144.4	<LOD	58.41	8.5	10.1
3-7-11-05	98.5	76	302	0.4	1 384	159	5 949	433	159	2.7	16.5	23	101.6	2.4	4.4	11.9	0.5
3-7-11-07	96.3	1 549	2 813	8.2	4 843	114	3 987	402	32.5	14.8	12.9	27.9	95.4	0.3	6.2	3.0	0.6
3-7-11-09	96.2	816	196	0.78	2 971	40.7	18 451	895	8.4	107.1	1.2	1.5	18.8	0.5	3.5	4.2	3.9
1-2-9-01	98.5	27	250	0.69	3 011	46.5	6 205	687	10.5	2.2	18.4	17.6	76.8	1.2	4.08	4.8	6.8
1-2-9-03	98.2	122	978	1.26	2 162	2	6 658	706	3.8	1.6	17.4	17.3	83.8	0.2	4.44	9.2	5.6
1-2-9-05	98.8	45	80	0.32	1 236	379	4 104	452	3.5	1.3	17.8	20.7	40.1	0.6	4.18	10.3	3.1
1-2-9-07	96.0	1 039	3 822	12.06	1 061	50	4 424	383	3.4	6.7	18.9	22.7	86.8	0.2	7.59	15.0	3.4
1-2-16-01	96.9	268	3 085	1.27	4 443	432	4 800	371	10.8	2.1	12.4	26.6	66.0	0.3	6.81	9.5	1.2
1-2-16-02	98.5	11	102	0.76	6 147	106	5 909	533	6.3	0.6	18.0	15.7	101.4	0.1	4.02	10.4	8.4
1-2-16-03	98.9	32	173	0.7	3 507	30.2	3 374	491	4.3	1.9	16.3	20.3	227.3	<LOD	3.27	8.8	5.3
1-2-16-05	98.4	83	523	0.63	5 043	98.5	4 727	464	5.6	1.3	14.2	20.7	91.1	0.8	3.78	8.8	26.8
LNT14-2-09	96.7	1 122	3 018	6.4	3 778	127	8 464	1 088	3.7	13.3	27.0	23.2	73.7	2.6	7.43	5.7	11.3
LNT14-2-11	96.0	2 233	3 795	17.32	2 851	39.1	6 398	1 041	16.9	24.8	26.3	26.4	82.6	0.2	8.43	2.6	1.0
LNT14-2-13	95.8	1 097	5 879	10.54	7 826	151	6 705	1 174	5.2	4.8	29.4	16.0	426.1	4.5	11.61	9.4	13.0
4-7-5-03	99.0	10	69	1.09	2 845	56	2 319	1 421	192	4.4	53.2	27.4	34.8	0.2	2.38	6.6	<LOD

续表2

4-7-5-04	96.1	1 305	2 040	5.97	3 032	25.2	9 257	1 256	3.1	10.8	54.9	34.4	75.3	1.1	2.95	8.0	4.1
4-7-5-05	94.7	5 157	7 328	1.59	7 391	710	3 560	279	9.3	10.1	12.1	75.0	41.0	1.7	6.39	6.8	1.0
4-7-5-06	96.9	1 770	3 690	2.15	1 868	37	2 066	185	7.2	5.2	10.9	66.8	17.4	1.3	4.74	16.1	4.3
4-7-5-07	97.9	1 626	2 831	3.24	2 440	197	849	141	3.6	5.9	13.8	75.4	19.0	1.0	5.13	8.4	0.1
4-7-5-08	98.4	686	2 250	1.17	5 017	557	2 767	227	91.3	5.2	12.1	37.4	13.3	1.8	3.66	8.4	<LOD
4-7-5-09	97.2	591	3 166	2.60	5 908	398	4 790	670	29.6	11.3	13.7	28.2	15.0	3.9	2.12	4.0	4.1
4-7-5-10	96.7	763	4 359	2.46	1 888	10.6	3 748	681	37.7	9.2	13.8	29.9	17.2	1.2	2.19	4.4	3.2
1-2-6-01	97.0	756	3 395	2.75	4 963	335	5 446	626	122	14.1	16.3	28.5	16.7	5.8	1.62	5.8	7.9
1-2-6-02	97.7	374	3 103	1.23	1 079	38.9	3 733	731	34	12.8	13.1	37.0	13.4	3.4	3.55	6.3	6.0
样品	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
1-2-6-02	97.7	374	3 103	1.23	1 079	38.9	3 733	731	34.0	12.8	13.1	37.0	13.4	3.4	3.55	6.3	6.0
1-2-6-03	98.1	423	1 742	1.74	1 037	89.7	3 546	738	42.5	9.6	14.0	31.5	13.4	1.7	1.86	4.3	16.6
1-2-6-04	97.6	808	2 659	2.08	1 499	139	4 334	690	35.5	17.4	11.9	30.9	17.5	7.6	2.07	6.6	7.1
1-2-6-05	96.1	2561	4 951	15.72	2 649	428	4 376	138	14.8	42.2	17.3	27.3	33.6	0.1	2.67	5.0	1.2
1-2-6-06	95.3	2773	5 650	13.94	2 146	705	7 544	277	4.2	59.9	16.9	25.7	46.4	1.9	3.03	3.1	4.0
1-2-6-08	95.0	3141	6 430	18.68	2 269	154	3 629	76	12.3	49.9	17.6	28.5	42.5	<LOD	3.85	5.6	2.1
1-2-6-09	96.6	2103	3 795	17.01	1 293	58.5	2 519	14	4.2	44.7	17.7	23	42.5	1.4	3.49	6.9	6.7
1-2-6-10	96.1	927	3 327	6.02	1 369	122	8 470	1637	15.6	16.1	8.1	26.5	23.4	0.6	5.36	4.3	2.0
1-2-6-11	95.8	852	3 690	3.54	2 209	82.2	11 094	1299	17.9	14.5	9	19	35.7	0.7	4.23	8.0	1.4
1-2-6-12	98.4	658	1 144	3.17	1 843	21.3	4 147	753	0.1	15.1	11.9	33.1	69.8	0.7	4.92	6.3	2.3
1-2-6-13	97.9	935	1 895	3.02	1 886	162	5 125	725	11.3	6.9	12.6	33.3	86.6	1.8	5.44	6.3	0.4
1-2-6-14	95.5	3 830	4 692	4.9	2 207	130	5 632	718	20.8	73.3	12.3	30.4	176.1	0.2	8.24	2.9	0.3
1-2-6-15	98.3	158	330	2.55	3 611	416	6 018	828	1.4	4.6	12.5	31.3	152.9	2.3	4.62	10.3	1.3
3-7-9-08	96.4	2 423	2 694	6.72	1 933	45.9	8 212	808	11.4	118	11.7	31.5	112.8	7.7	6.32	4.1	0.8
3-7-4-05	98.8	251	598	2.2	1 560	276	3 998	730	12.5	1.9	12.5	25.8	86.1	25.7	4.65	5.4	0.7
3-7-4-06	98.3	686	1 739	2.73	1 755	305	4 133	734	1.2	7.0	12.5	25.2	113.5	<LOD	4.98	3.8	0.3
3-7-2-09	98.0	370	2 162	4.35	3 741	523	6 435	709	10.8	4.9	12.9	19.4	219.3	<LOD	6.27	6.2	0.3
3-7-2-10	96.9	1 024	2 364	11.62	5 853	946	9 042	967	2.8	27.8	14.1	25.0	39.7	9.1	14.44	5.4	6.8
3-7-2-11	97.7	183	324	9.39	1 621	144	9 116	930	6.3	13.1	13.2	15.5	22.8	10.3	12.57	4.9	8.6
4-7-9-3-01	98.4	368	766	2.62	2 236	664	4 535	911	12.5	39.5	8.5	19.3	65.5	10.6	17.42	5.2	5.7
4-7-9-3-02	98.2	764	1 642	4.24	1 657	85.7	2 133	923	16.8	20.3	14.2	27.1	26.4	15.8	3.82	6.0	6.4
4-7-9-3-03	95.6	1 141	5 190	10.51	4 650	148	8 234	886	2.2	6.2	29.1	15.6	1 139	10.3	7.72	4.6	9.7
4-7-9-3-04	97.5	559	2 951	3.14	1 458	110	3 795	747	4.8	4.7	34.3	22.1	138.3	13.4	6.99	6.2	8.5
4-7-9-3-05	99.2	29	286	0.15	1 763	705	755	1184	6.9	0.4	0.1	<LOD	1.5	1.3	2.08	10.9	0.5
平均值	97.3	1047	2651	5.51	3158	231	5384	729	20.9	18.6	15.2	26.4	97	3.61	7.35	6.8	5.28
标准差	1.18	1064	1853	5.64	1966	235	2887	365	37.6	24.8	10.4	13.8	163	5.04	9.06	2.96	5.56
样品	镜铁矿(8个)																
	w(FeO)/%	Mg	Al	Sc	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Ga	Sn	Pb
3-7-10-01	97.7	2 893	708	0.14	2 068	1 183	4 204	1 636	8.1	61.9	5.3	0	124.6	0.6	3.8	<LOD	21.3
3-7-10-02	98.6	1 123	419	0.33	1 554	458	3 199	935	1.7	25	1.6	0.7	39.1	0.6	2.44	0.1	8.9
3-7-10-03	98.7	15	842	0.27	1 849	83.4	3 128	1 204	12.5	0	0.3	2.4	10.0	0.7	2.74	<LOD	0.7
3-7-10-04	98.4	33	1 335	<LOD	1 249	32.3	4 219	1 814	8.3	2.5	0.3	<LOD	10.0	<LOD	2.96	0.1	1.5
3-7-10-05	99.0	10	1 105	0.09	1 174	63.7	1 965	759	9.9	3.4	0.3	0.2	6.3	0.3	2.6	<LOD	24.6

续表2

3-7-10-06	97.9	51	726	1.88	994	502	9 040	318	1.7	1.3	1.4	1.7	10.3	0.5	3.53	19.5	3.2
4-7-8-01	99.1	7	230	0.35	1 359	43.3	3 154	181	<LOD	0	0.5	0.3	2.8	<LOD	2.32	8.8	0.8
4-7-8-02	97.4	12	876	0.9	805	402	12 028	482	6.9	0.7	1.1	1.9	12.1	0.7	2.97	10.2	2.0
平均值	98.4	518	780	0.5	1 381	346	5 117	916	6.14	11.9	1.35	0.9	26.9	0.43	2.92	4.84	7.87
标准差	0.62	1 034	352	0.62	425	392	3 509	599	4.48	21.9	1.68	0.96	41.0	0.3	0.52	7.32	9.71

## 4 讨论

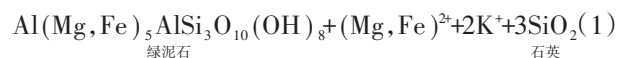
### 4.1 磁铁矿的微量元素赋存形式

磁铁矿中常见有包裹体,前人曾开展过许多磁铁矿包裹体的研究工作。Ilton 等<sup>[36]</sup>认为斑岩铜矿中热液磁铁矿异常高的铜含量是由于包裹体导致的。Ray 等<sup>[37]</sup>曾报道过矽卡岩铜金矿中较高含量的P和REE(约为 $1\ 000\times 10^{-6}$ )。Kamvong 等<sup>[38]</sup>发现磁铁矿中高Ba、Sr含量包裹体的存在。

通过分析烂泥塘磁铁矿中各微量元素LA-ICP-MS信号值随时间变化的趋势,发现在不含包裹体的磁铁矿测试点中,Fe、Al、Mg、V、Ti、Co、Sc和Mn等元素的信号呈现相对平缓的曲线[图8(a)];而在含有包裹体的磁铁矿中,部分元素的信号呈现出急剧上升和下降的变化趋势,如图8(b)~8(d)分别反映了磁铁矿中的S、Cu、Ba、Sr、Zr、Y、Hf和U元素的信号异常变化趋势。这可能是由硫化物[Cu-S元素的异常,图8(b)]、天青石[Sr-Ba元素的异常,图8(c)]和锆石[Zr-Hf-Th-U的异常,图8(d)]等矿物包裹体引起的。其中Cu和S元素异常可能是由磁铁矿中硫化物包裹体引起的,这与磁铁矿颗粒之间充填后期的微细黄铜矿颗粒的现象一致(图5)。异常的Zr、Y、U和Pb元素的信号值则反映了锆石包裹体存在于磁铁矿中,并且早期形成的锆石被晚期结晶的磁铁矿所包裹<sup>[39]</sup>。综上所述,Cu、S、Ba、Sr、Zr和Y等元素很可能以包裹体形式赋存于磁铁矿之中,而其他元素如Mg、Al、Mn、Sc和Co等均呈现相对平缓的直线,表明它们是以类质同象形式赋存在磁铁矿中。通过相关系数分析和二元散点图分析得到,烂泥塘矿区磁铁矿中Al、Mg、Sc、Mn与FeO呈明显的负相关,且随着Mg替代的增强,Al、Sc、Mn的替代也逐渐增强,这可能是由于这些元素(Al、Mg、Sc)之间的成对替代( $A^{3+}+B^{4+}=2Fe^{2+}+Fe^{3+}$ ,  $A^{3+}+B^{2+}=Fe^{2+}+Fe^{3+}$ )造成的(图9),与前人的研究结果相一致<sup>[9,40-41]</sup>。

### 4.2 磁铁矿的成因以及微量元素特征

在烂泥塘斑岩铜金矿床中,磁铁矿以3种不同产状存在。I类磁铁矿以浸染状分布在钾化带和绿泥石-绢云母化带中,磁铁矿内部分布着细小钛铁矿出溶体[图5(b)]。在温度高于600℃条件下,岩浆磁铁矿会从硅酸盐熔体中结晶出来。岩浆磁铁矿富Ti,且随着温度的降低,富钛相(钛铁尖晶石( $Fe_2TiO_4$ ))从磁铁矿中析出形成钛铁矿出溶体<sup>[42]</sup>。因此钛铁矿的出溶显示了I类磁铁矿具有岩浆成因<sup>[43-44]</sup>。这类磁铁矿与绿泥石、绢云母伴生产出的现象,说明其经历了广泛的流体改造。早期与I类磁铁矿共生的长石和黑云母(岩浆成因)在流体作用过程中蚀变成为绿泥石和绢云母<sup>[45-46]</sup>,反应式<sup>[43]</sup>如下:



II类与III类脉状磁铁矿主要分布在钾化蚀变带中。这两类脉体是斑岩铜金矿床中早期钾化蚀变的特征脉体。两类脉体不含硫化物,脉体边缘平直且无蚀变晕[图4(b),4(c)],具有斑岩矿床早期脉体的典型特征。III类磁铁矿+石英脉体常切穿II类单一磁铁矿脉体[图4(a),4(b)],说明II类单一磁铁矿脉体的产出早于III类石英+磁铁矿脉。II、III类磁铁矿是钾化蚀变过程中从流体中沉淀出的热液磁铁矿。

Dare 等<sup>[3]</sup>提出,Ti-Ni/Cr图解可以有效区分岩浆和热液磁铁矿。通常,岩浆中含有较高的Ti,且Ti含量也受温度的控制,Ti含量会随着温度的升高而增加。因此,Ti在岩浆磁铁矿中的含量大于热液磁铁矿。Ni和Cr元素的行为在岩浆和热液体系中具有差异性。在硅酸盐熔体中,Ni与Cr元素的行为是耦合的,二者比值Ni/Cr $\leq 1$ ;而在热液系统中,

Cr相比Ni具有更低的溶解度,因此二者比值Ni/Cr>1。将烂泥塘斑岩铜金矿床的3类磁铁矿投到Ti-Ni/Cr图解[图9(a)]中发现,I类磁铁矿微量元素值主要分布在岩浆磁铁矿区域,而II、III类磁铁矿微量元素值主要分布在热液磁铁矿区域。岩浆磁铁矿(I类)与热液磁铁矿(II、III类磁铁矿)的Ti含量并没有大的差异,这可能是由于I类磁铁矿在后期流体蚀变过程中Ti元素被溶解出去而造成的<sup>[12-14]</sup>。胡浩等<sup>[12]</sup>和Hu等<sup>[13]</sup>在研究矽卡岩中的磁铁矿时发现,原生磁铁矿经历流体交代作用后发生

溶解一再沉淀作用,Ti、Si、Al、Mg、Sn、Ca、Si、Ga和Mn等元素含量降低。Wen等<sup>[14]</sup>在研究华北克拉通邯郸—邢台地区花岗质岩石中的磁铁矿时发现,流体的蚀变作用使得原生磁铁矿Fe含量升高和Ti、Al、Mg、Zn及Cr元素含量降低。通过对比日本西南部未蚀变花岗岩中的岩浆磁铁矿(15个样品)<sup>[47-48]</sup>与I类磁铁矿的微量元素时发现,未蚀变花岗岩中的岩浆磁铁矿相对富集V、Ni、Mn、Zn和Ga等元素,这可能也归因于热液流体的蚀变作用带走了早期I类岩浆磁铁矿中的上述元素所造成的<sup>[12-14]</sup>。

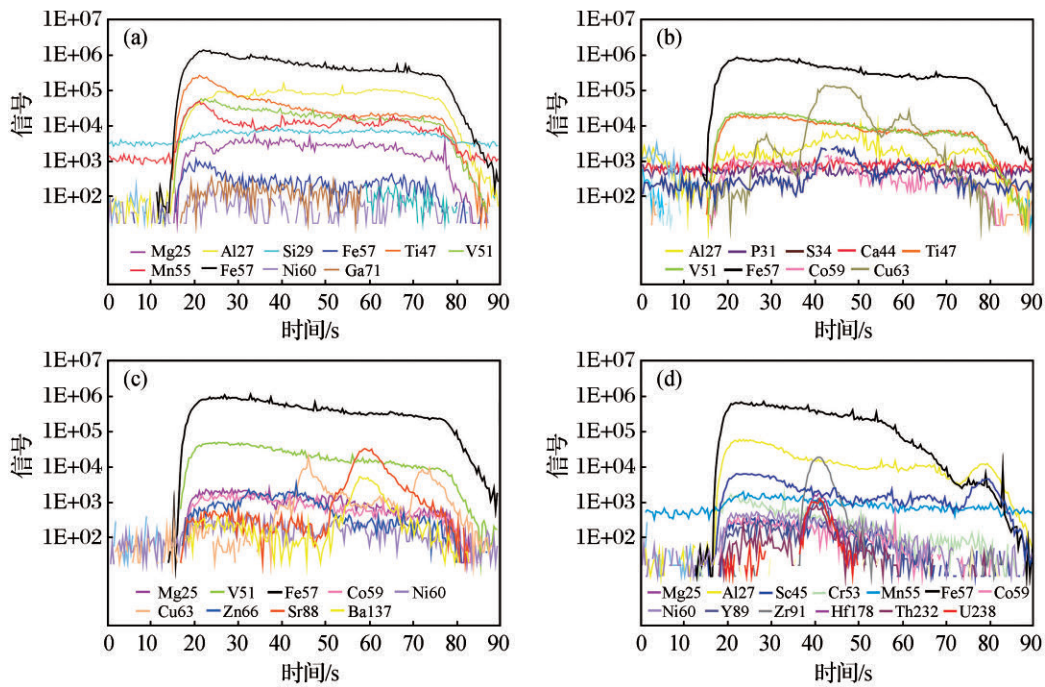


图8 4个样品的LA-ICP-MS时间信号

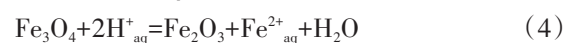
Fig.8 Time resolved signals for LA-ICP-MS analyses of four samples

(a)稳定平直信号,显示不含包裹体;(b)硫化物包裹体,S、Cu信号同时增加;(c)天青石包裹体,Ba、Sr信号同时增加;(d)锆石包裹体,Zr、Y、Hf、U、Th信号同时增加

Nadoll等<sup>[10]</sup>研究了美国西部斑岩铜矿中的热液磁铁矿,得出斑岩矿床中不同脉体的热液磁铁矿可由Ti、V、Mn和Zn元素含量加以区分。然而,在研究烂泥塘斑岩铜金矿床的脉状磁铁矿时发现,II类和III类脉状磁铁矿的微量元素含量差别并不大,说明这两类脉状磁铁矿形成时的温度、氧逸度和流体组成等条件并没有较大的差异,属于同一期流体中沉淀的产物。

### 4.3 氧逸度

烂泥塘钾化蚀变带中存在着磁铁矿与赤铁矿共生的现象[图5(i),5(j)],磁铁矿常被赤铁矿沿其周边或裂缝氧化[图5(j)]。对于赤铁矿的形成过程曾有一定的争论,有2种可逆的化学反应<sup>[49]</sup>解释这种现象,分别为



其中,式(3)是氧化还原反应,式(4)是在酸性

溶液中的非氧化还原反应<sup>[49]</sup>。由于式(4)的逆过程是体积增大的过程,且缺少 $Fe^{2+}$ 和其他相关离子的迁移证据<sup>[50]</sup>,因此在烂泥塘斑岩铜金矿床中赤铁矿

很可能是由式(3)即磁铁矿的氧化作用形成的,因此磁铁矿—赤铁矿矿物对可以反映体系的氧化还原状态。

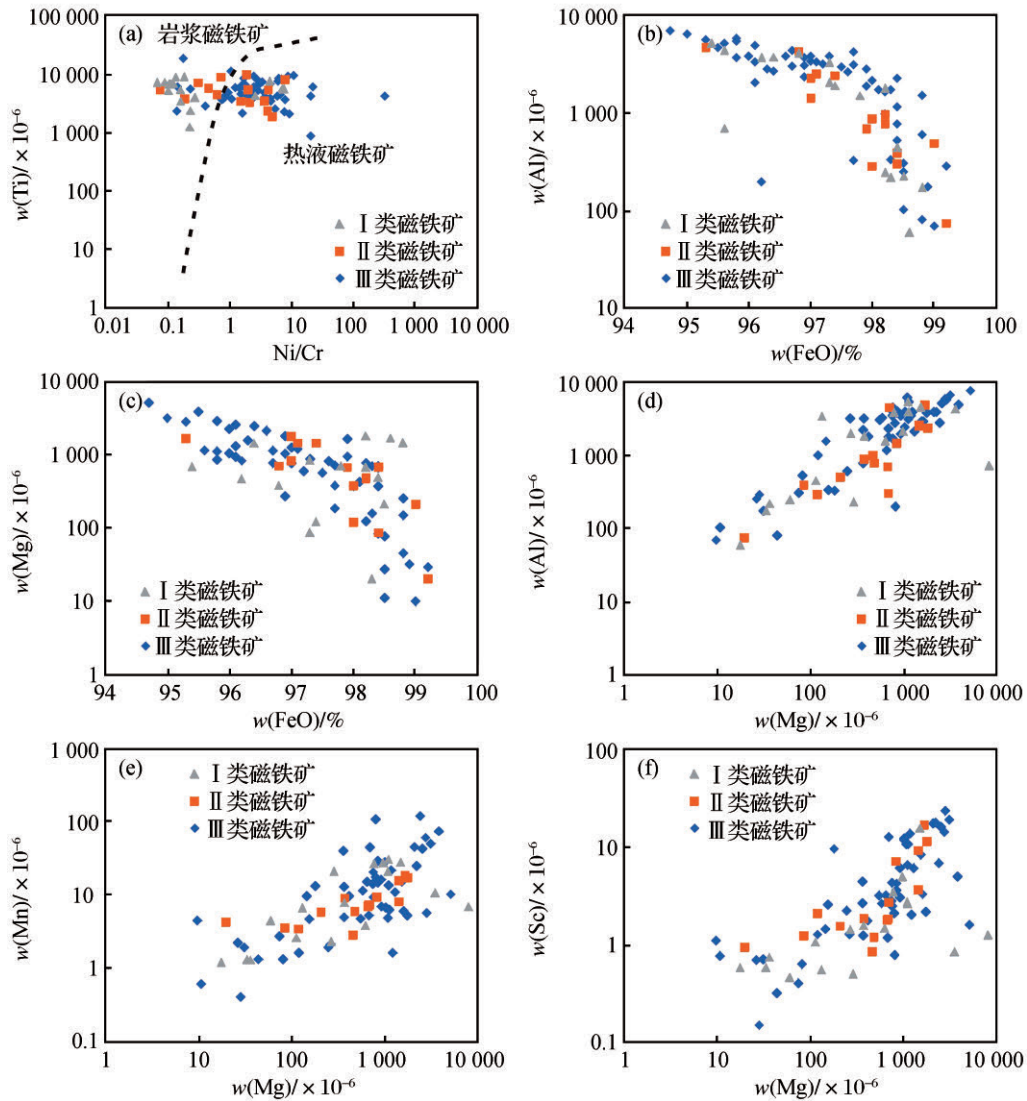


图9 烂泥塘斑岩铜金矿床铁氧化物部分元素之间的协变图

Fig.9 Correlation plots of some elements for iron oxides from the Lannitang porphyry Cu-Au deposit

前人研究发现斑岩铜矿与高氧逸度岩浆密切相关<sup>[45,51]</sup>,高氧逸度使硫以 $SO_2$ 或硫酸盐的形式存在,有利于消除岩浆源区残余相中的硫化物,从而大幅提高岩浆中铜、金的初始含量。但是,铜矿化最终取决于还原态的硫( $S^{2-}$ )<sup>[52-53]</sup>,这就需要岩浆过程中的硫酸盐还原成矿阶段的还原硫( $H_2S/HS^-/S^{2-}$ )或多硫化物( $S^{3-}/S_2^{2-}$ )。

我国许多大型斑岩矿床中均存在着磁铁矿—

赤铁矿共生矿物对<sup>[54-55]</sup>,如德兴、玉龙、驱龙和雄村等斑岩铜矿床。Sun等<sup>[54]</sup>提出磁铁矿—赤铁矿矿物共生组合的存在反映了热液流体中发生了 $Fe^{2+}$ 的氧化和硫酸盐的还原作用。同时,磁铁矿在结晶过程中会降低体系的pH值<sup>[54]</sup>[式(5)],氧逸度也会随着pH值的降低而升高,使得体系的氧逸度升高至赤铁矿—磁铁矿缓冲线<sup>[54]</sup>(图10箭头方向)。Richards<sup>[56]</sup>也提出磁铁矿是由于 $FeCl_2$ 被 $SO_2$ 氧化而

成的[式(6)],并且若赤铁矿是高温蚀变矿物组合中普遍存在的矿物,则其氧逸度将会被控制在磁铁矿—赤铁矿缓冲线之间(FMQ+5)。

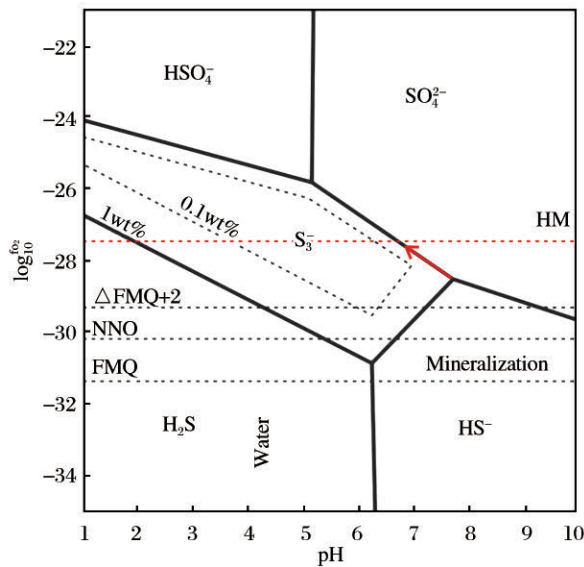
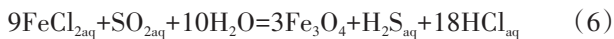
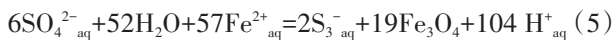


图10 斑岩型铜金矿成矿过程中氧逸度与硫的价态(据文献[54,57]修改)

Fig.10 Oxygen fugacity and oxidation potential of sulfate at the stage of porphyry mineralization (modified after references [54,57])

FMQ—铁橄榄石—磁铁矿—石英;NNO—镍—镍氧化物;  
HM—赤铁矿—磁铁矿



此外,镜铁矿作为高氧逸度指示矿物也出现在成矿晚期。成矿晚期的镜铁矿产于白云石+石英+石膏脉体中,与磁铁矿并不共生。与3类磁铁矿相比,镜铁矿中的二价元素Co、Ni和Cr含量显著降低,发生了数量级变化。Mn和Mg元素虽然在平均含量上与磁铁矿相差不大,但是在镜铁矿中部分样品的Mn和Mg元素含量低于检测限(表2)。而在镜铁矿中以三价离子存在的Al、Ti和V元素含量与磁铁矿并没有差别。这种现象可能是由于二价离子和镜铁矿所需离子的原子价态与半径不一致所导致的<sup>[15]</sup>。

#### 4.4 磁铁矿微量元素的找矿意义

在过去10多年,许多学者将磁铁矿的微量元素与矿床成因类型联系起来<sup>[9-10,58]</sup>,提出了一系列判别图解,如(Ni+Cr)-(Si+Mg)、(Al+Ti)-(Ti+V)和

(Ni/Cr)-(Ti+V)等。在这些判别图解中,斑岩矿床以较高Ti、V和Al元素含量区别于其他类型矿床<sup>[9-10]</sup>。斑岩矿床中的岩浆磁铁矿可以通过高Ti、低Ni/Cr比值与热液磁铁矿进行区分<sup>[3]</sup>。然而,将烂泥塘斑岩铜金矿床的磁铁矿微量元素投在(Al+Mn)-(Ti+V)与(Ni/Cr+Mn)-(Ti+V)判别图,发现大部分样品数据落在斑岩区域之外(图11),这可能与烂泥塘斑岩矿床中异常低的Mn含量有关。在烂泥塘斑岩铜金矿床中,Mn元素含量在 $0.4 \times 10^{-6} \sim 118.0 \times 10^{-6}$ 之间,平均含量为 $15.4 \times 10^{-6}$ ,明显低于Nadoll等<sup>[10]</sup>所统计的美国西南部和印度尼西亚斑岩铜矿床中Mn元素含量(热液磁铁矿 $77.2 \times 10^{-6} \sim 19\,300 \times 10^{-6}$ ,岩浆磁铁矿 $115 \times 10^{-6} \sim 10\,500 \times 10^{-6}$ )。通常,在低氧逸度条件下 $\text{Mn}^{2+}$ 更易进入磁铁矿的晶格中<sup>[59]</sup>。因此,烂泥塘斑岩铜金矿床中磁铁矿的较低Mn含量可能是由于较高的氧逸度(磁铁矿—赤铁矿缓冲线)引起的。

斑岩铜金矿床的显著特征是广泛发育热液磁铁矿。对比斑岩铜钼矿床,斑岩铜金矿床富含磁铁矿±透闪石和磁铁矿—石英脉体<sup>[45]</sup>。在烂泥塘斑岩铜金矿床中,Cu、Au共同发育在钾化蚀变带中且Cu、Au含量是同步变化的<sup>[34,60]</sup>,而黄铜矿稍晚于热液磁铁矿沉淀,因此大量磁铁矿脉体和磁铁矿石英脉体通常可作为斑岩铜金矿的找矿标志<sup>[45,61]</sup>。

## 5 结论

(1)烂泥塘斑岩铜金矿床钾化蚀变带中存在3种不同产状的磁铁矿,分别为浸染状磁铁矿(I类)、单一脉状磁铁矿(II类)和分布于石英—硫化物脉的磁铁矿(III类)。常见III类磁铁矿—石英脉切穿II类单一磁铁矿脉,浸染状磁铁矿又被后期脉状磁铁矿叠加。因此,I类磁铁矿形成时间最早,II类磁铁矿的形成时间又早于III类磁铁矿。

(2)在微量元素上,I类磁铁矿更加富集V、Ni和Mg等元素,而II类与III类磁铁矿则相对富集Mn、Zn、Sn和Sc等元素。I类磁铁矿由于遭受了后期流体的蚀变作用,使得这类磁铁矿的Ti、Al和Cr等微量元素与II类和III类磁铁矿相差不大。II类与III类磁铁矿在微量元素上没有特别大的差异,因此认为它们属于同一期流体中沉淀的产物。I类

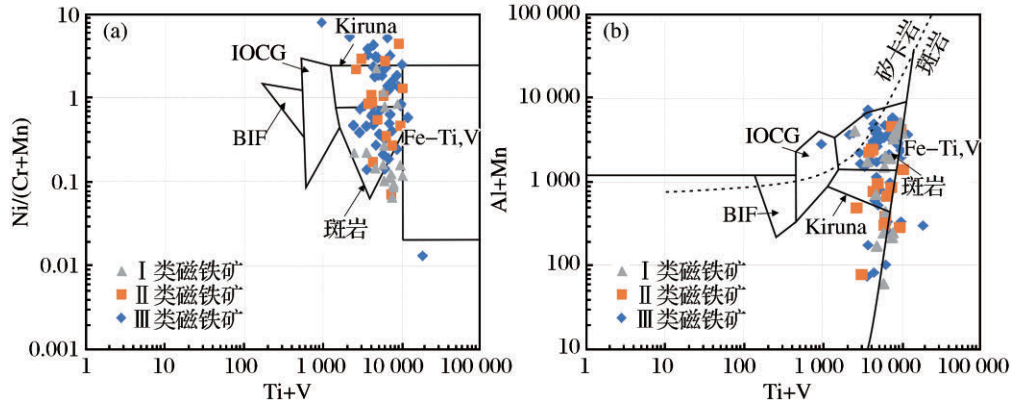


图 11 烂泥塘斑岩铜金矿床磁铁矿成因判别图解<sup>[9-10]</sup>

Fig.11 Discrimination diagram of magnetite genesis in Lannitang porphyry Cu-Au deposit<sup>[9-10]</sup>

(a) (Ti+V)-Ni/(Cr+Mn); (b) (Ti+V)-(Al+Mn)

磁铁矿中常含有钛铁矿出溶体,属于岩浆磁铁矿, II类与III类磁铁矿存在于脉体中,属于热液磁铁矿。Ti-Ni/Cr图解可以很好地区分岩浆磁铁矿(I类)和热液磁铁矿(II和III类)。

(3) Al、Mn、Mg和Sc等元素在烂泥塘磁铁矿中以类质同象形式存在,而Ca、S、Cu、Ba、Sr和Zr等元素主要以显微包裹体形式存在。

(4) 烂泥塘斑岩铜金矿床钾化蚀变带中存在的磁铁矿-赤铁矿矿物共生现象、大量的石膏脉体和晚期镜铁矿均表明该矿床具有较高的氧逸度,且氧逸度达到磁铁矿-赤铁矿缓冲线。高氧逸度使得烂泥塘斑岩铜金矿床中具有异常低的Mn值,这也使得烂泥塘矿床中部分磁铁矿投在(Al+Mn)-(Ti+V)和(Ni/Cr+Mn)-(Ti+V)判别图的斑岩区域之外。

致谢 成文过程得到了中国地质科学院地球化学研究所陈伟研究员的指导,在此表示衷心感谢!

参考文献 (References):

[ 1 ] 陈华勇,韩金生.磁铁矿单矿物研究现状、存在问题和研究方向[J].矿物岩石地球化学通报,2015,34(4):724-730.  
Chen Huayong, Han Jinsheng. Study of magnetite: Problems and future[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2015, 34(4): 724-730.  
[ 2 ] Dare S A S, Barnes S J, Beaudoin G. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination[J]. Geochimica et Cosmochi-

mica Acta, 2012, 88(7): 27-50.  
[ 3 ] Dare S A S, Barnes S J, Beaudoin G, et al. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators [J]. Mineralium Deposita, 2014, 49(7): 785-796.  
[ 4 ] Nadoll P, Koenig A E. LA-ICP-MS of magnetite: Methods and reference materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(9): 1872-1877.  
[ 5 ] Nadoll P, Mauk J, Hayes T, et al. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the mesoproterozoic belt supergroup, United States [J]. Economic Geology, 2012, 107(60): 1275-1292.  
[ 6 ] 邱检生,张晓琳,胡建,等.鲁西碳酸岩中磷灰石的原位激光探针分析及其成岩意义[J].岩石学报,2009,25(11):2855-2865.  
Qiu Jiansheng, Zhang Xiaolin, Hu Jian, et al. In-situ LA-ICPMS analysis of apatite from carbonatites in west Shandong Province: Implications for petrogenesis [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(11): 2855-2865.  
[ 7 ] 贾泽荣,詹秀春,何红蓼,等.激光烧蚀-等离子体质谱结合归一化方法原位线扫描检测石榴石多种元素[J].分析化学,2009,37(5):653-658.  
Jia Zerong, Zhan Xiuchun, He Hongliao, et al. Application of normalization for In-situ multi-element raster analysis in laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry-illustrated with garnets [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(5): 653-658.  
[ 8 ] 张乐骏,周涛发,范裕,等.宁芜盆地陶村铁矿床磷灰石的LA-ICP-MS研究[J].地质学报,2011,85(5):834-848.  
Zhang Lejun, Zhou Taofa, Fan Yu, et al. A LA-ICP-MS

- study of apatite from the Taocun magnetite-apatite deposit, Ningwu basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(5): 834-848.
- [ 9 ] Dupuis C, Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(4): 319-335.
- [ 10 ] Nadoll P, Angerer T, Mauk J L, et al. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 61(5): 1-32.
- [ 11 ] Pisiak L K, Canil D, Lacourse T, et al. Magnetite as an indicator mineral in the exploration of porphyry deposits: A case study in till near the mount polley Cu-Au deposit, British Columbia, Canada[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(4): 919-940.
- [ 12 ] 胡浩, 段壮, Luo Yan, 等. 鄂东程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成及其矿床成因意义[J]. *岩石学报*, 2014, 30(5): 1292-1306.
- Hu Hao, Duan Zhuang, Luo Yan, et al. Trace element systematics of magnetite from the Chengchao iron deposit in the Daye district: A laser ablation LCP-MS study and insights into ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(5): 1292-1306.
- [ 13 ] Hu H, Li J W, Lentz D, et al. Dissolution-precipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 57: 393-405.
- [ 14 ] Wen G, Li J W, Hofstra A H, et al. Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its implications for magnetite classification schemes: Insights from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 215(15): 255-270.
- [ 15 ] Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses* [M]. 2 eds. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [ 16 ] Einaudi M T. Description of skarns associated with porphyry copper plutons [C]// *Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits*. Tucson: The University of Arizona Press, 1982: 139-183.
- [ 17 ] Meinert L D. Skarn zonation and fluid evolution in the Groundhog Mine, central mining district, New Mexico [J]. *Economic Geology*, 1987, 82(3): 523-545.
- [ 18 ] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. World skarn deposits [C]// *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Colorado: Society of Economic Geologists, 2005: 299-336.
- [ 19 ] 侯增谦, 莫宣学. “三江”地区义敦岛弧的构造—岩浆演化特征[C]// *青藏高原地质文集*. 北京: 地质出版社, 1991.
- Hou Zengqian, Mo Xuanxue. Tectonic-magmatic evolution characteristics of the Yidun Island Arc in the Sanjiang area [C]// *Geological Anthology of Qinghai-Tibet Plateau*. Beijing: Geological Publishing House, 1991.
- [ 20 ] 曾普胜, 莫宣学, 喻学惠, 等. 滇西北中甸地区中—酸性斑岩及其含矿性初步研究[J]. *地球学报*, 1999, 20: 359-366.
- Zeng Pusheng, Mo Xuanxue, Yu Xuehui, et al. Study on medium-acid porphyry and its ore-bearing properties in Zhongdian area, northwestern Yunnan [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1999, 20: 359-366.
- [ 21 ] 曾普胜, 王海平, 莫宣学, 等. 中甸岛弧带构造格架及斑岩铜矿前景[J]. *地球学报*, 2004, 25(5): 535-540.
- Zeng Pusheng, Wang Haiping, Mo Xuanxue, et al. Tectonic setting and prospects of porphyry copper deposits in Zhongdian Island Arc [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2004, 25(5): 535-540.
- [ 22 ] 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 Geoscientica Sinica*, 2002, 23(1): 17-24.
- [ 23 ] 李文昌, 尹光候, 卢映祥, 等. 中甸普朗复式斑岩体演化及<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar同位素依据[J]. *地质学报*, 2009, 83(10): 1421-1429.
- Li Wenchang, Yin Guanghou, Lu Yingxiang, et al. The evolution and <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar isotopic evidence of the Pulang complex in Zhongdian [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(10): 1421-1429.
- [ 24 ] 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]. *岩石学报*, 2004, 78(1): 109-120.
- Hou Zengqian, Yang Yueqing, Qu Xiaoming, et al. Tectonic evolution and mineralization systems of Yidun Arc orogen in Sanjiang region, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2004, 78(1): 109-120.
- [ 25 ] 李建康, 李文昌, 王登红, 等. 中甸弧燕山晚期成矿事件的Re-Os定年及成矿规律研究[J]. *岩石学报*, 2007, 23(10): 2415-2422.



- Li Jiankang, Li Wenchang, Wang Denghong, 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.
- [26] 冷成彪, 张兴春, 王守旭, 等. 滇西北中甸松诺含矿斑岩的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及地质意义 [J]. *大地构造与成矿学*, 2008, 32(1): 124-130.
- Leng Chengbiao, Zhang Xingchun, Wang Shouxu, et al. Shrimp zircon U-Pb dating of the Songnuo ore-hosted porphyry, Zhongdian, northwest Yunnan, China and its geological implication [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2008, 32(1): 124-130.
- [27] 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.
- Wang Shouxu, Zhang Xingchun, Leng Chengbiao, et al. Shrimp U-Pb dating of the Pulang porphyry copper deposit, northwestern Yunnan, China: The ore-forming time limitation and geological [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(10): 2313-2321.
- [28] 庞振山, 杜杨松, 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.
- Pang Zhenshan, Du Yangsong, Wang Gongwen, et al. Single-grain zircon U-Pb isotope ages, geochemistry and its implication of Pulang complex in Yunnan Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(1): 159-165.
- [29] 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.
- Ren Jiangbo, Xu Jifeng, Chen Jianlin. Zircon geochronology and geological implications of ore-forming porphyries from Zhongdian arc [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(9): 2591-2599.
- [30] 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]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 60(22): 31-48.
- [31] 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(2): 363-382.
- [32] 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*, 2014, 61: 73-95.
- [33] 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*, 2014, 208-209: 202-219.
- [34] 紫金矿业集团西南矿产勘察院. 云南香格里拉县烂泥塘及外围地勘项目 2013 年地质年报 [R]. 云南: 紫金矿业集团西南矿产勘察院, 2013.
- Southwest Mineral Exploration Institute of Zijin Group. Geological annual report of Lannitang and peripheral area in Shangri-la County, Yunnan Province [R]. Yunnan: Southwest Mineral Exploration Institute of Zijin Group, 2013.
- [35] Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1): 34-43.
- [36] Ilton E S, Eugster H P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(2): 291-301.
- [37] Ray G, Webster I. Geology and chemistry of the low Ti magnetite-bearing Heff Cu-Au skarn and its associated plutonic rocks, Heffley Lake, south-central British Columbia [J]. *Columbia Exploration and Mining Geology*, 2007, 16(16): 159-186.
- [38] Kamvong T, Zaw K, Siegele R. PIXE/PIGE microanalysis of trace elements in hydrothermal magnetite and exploration significance: A pilot study [C]//5th Australian Conference on Nuclear and Complementary Techniques of Analysis and 9th Vacuum Society of Australia. Melbourne: University of Melbourne, 2007: 197-200.
- [39] Góngora P A, Gleeson S A, Samson I M. Trace element geochemistry of magnetite and its relationship to Cu-Bi-Co-Au-Ag-U-W mineralization in the Great Bear magmatic zone, NWT, Canada [J]. *Economic Geology*, 2014, 109: 1901-1928.
- [40] 潘兆麟. 结晶学与矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1984: 67-71.
- Pan Zhaolu. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 67-71.
- [41] 段士刚, 董满华, 张作衡, 等. 西天山敦德铁矿床磁铁矿原位 LA-ICP-MS 元素分析及意义 [J]. *矿床地质*,

- 2014, 33(6):1325-1337.
- Duan Shigang, Dong Manhua, Zhang Zuoheng, et al. A LA-ICP-MS analysis of elements in magnetite from Dundee iron deposit in western Tianshan Mountains, Xinjiang: Constraints on genesis of the deposit[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(6):1325-1337.
- [42] Sack R O, Ghiorso M S. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1991, 106:474-505.
- [43] Waychunas G A. Crystal chemistry of oxides and oxy-hydroxides [C]//Lindsley D H. *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Washington: Mineralogical Society American, 1991:11-61.
- [44] White A F, Peterson M L, Hochella M F. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(8):1859-1875.
- [45] Sillitoe R H. Porphyry copper systems [J]. *Economic Geology*, 2010, 105(105):3-41.
- [46] 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等. 中国斑岩铜(钼)矿床 [M]. 北京:地质出版社, 1984.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, et al. *The Porphyry Cu (Mo) Deposit in China* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984.
- [47] Ishihara S. The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks [J]. *Shigen-Chishitsu*, 1977, 27:293-305.
- [48] Spong P L. *Geochemistry of Magnetite from Convergent-margin Plutonic Rocks of Australia, Japan and New Zealand* [D]. Auckland: University of Auckland, 1998.
- [49] Ohmoto H. Nonredox transformations of magnetite-hematite in hydrothermal systems [J]. *Economic Geology*, 2003, 98(1):157-161.
- [50] Mücke A, Cabral A R. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks [J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 2005, 65(3):271-278.
- [51] 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]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3):347-364.
- [52] Sun W D, Arculus R J, Kamenetsky V S, et al. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization [J]. *Nature*, 2004, 431(7011):975-978.
- [53] Liang H Y, Sun W D, Su W C, et al. Porphyry copper-gold mineralization at Yulong, China, promoted by decreasing redox potential during magnetite alteration [J]. *Economic Geology*, 2009, 104(4):587-596.
- [54] Sun W D, Liang H Y, Ling M X, et al. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 103(2):263-275.
- [55] Zhang H, Ling M X, Liu Y L, et al. High oxygen fugacity and slab melting linked to Cu mineralization: Evidence from Dexing porphyry copper deposits, southeastern China [J]. *The Journal of Geology*, 2013, 121(3):289-305.
- [56] Richards J P. Discussion of Sun et al: The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126(2):643-645.
- [57] Pokrovski G S, Dubrovinsky L S. Iron is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures [J]. *Science*, 2011, 331(6020):1052.
- [58] 林师整. 磁铁矿物化学、成因及演化的探讨 [J]. *矿物学报*, 1982(3):166-174.
- Lin Shizheng. A contribution on the chemistry, genesis and evolution of magnetite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1982(3):166-174.
- [59] Toplis M J, Carroll M R. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems [J]. *Journal of Petrology*, 1995, 36:1137-1170.
- [60] Sillitoe R H. Gold-rich porphyry deposits: Description of genetic models and their role in exploration and discovery [J]. *Economic Geology*, 2000, 13:315-345.
- [61] Canil D, Grondahl C, Lacourse T, et al. Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada [J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 72:1116-1128.

## Trace Elemental Compositions of Iron Oxides from the Lannitang Porphyry Cu-Au Deposit in the Zhongdian Region (Northwest) and the Geological Significances: A LA-ICP-MS Study

GUO Jianheng<sup>1,2</sup>, LENG Chengbiao<sup>1,3</sup>, ZHANG Xingchun<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>1</sup>, YIN Chongjun<sup>4</sup>, ZHANG Lujia<sup>4</sup>, TIAN Zhendong<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China;

2. Chinese Academy of Science University, Beijing 100039, China;

3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;

4. Yunnan Huaxi Mineral Resources Co., Ltd., Kunming 650200, Yunnan, China

**Abstract:** The Zhongdian area, located in northwestern Yunnan, is an important porphyry belt in China. It hosts a large number of Triassic intermediate-felsic porphyritic intrusions and porphyry deposits such as Pulang porphyry Cu-Au, Xuejiping porphyry Cu, Chundu porphyry Cu, Langdu Cu skarn and Lannitang porphyry Cu-Au deposit. The Lannitang porphyry Cu-Au deposit is located in west belt of the Zhongdian area. The magnetite in Lannitang porphyry Cu-Au deposit is widespread and it occurred as disseminated and vein types in potassic and chlorite-sericite alteration zone. specularite is also observed frequently in the post-mineralization dolomite-quartz coarse veins. We conducted the petrography and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to determine the texture and composition of iron oxides (magnetite and specularite). In this study, we identified three types of magnetite. Type- I magnetite is disseminated in potassic alteration of deposit. It is generally contains ilmenite lamellas. Type- II and Type- III magnetite are occurred in magnetite single vein and magnetite-bearing quartz stockwork vein separately. Type- II and Type- III are distributed in potassic and chlorite-sericite alteration zone. The LA-ICP-MS analyses show that Type- I magnetite is relatively rich in V, Ni and Mg than other two types of magnetite. Type- II and Type- III magnetite are more enriched in Mn, Zn, Sn, Sc and high-Ni/Cr ratio than Type- I magnetite. Type- II and Type- III magnetite has similar content of many trace elements. The concentration of Cr, Ga, Ni and Co in specularite is obviously lower than those of magnetite. The ilmenite lamellae and low-Ni/Cr (Ni/Cr<1) ratio revealed that Type- I magnetite belongs to igneous magnetite. Type- II and Type- III are distributed in veinlets and displayed high-Ni/Cr ratio (Ni/Cr>1). We suggested that they are hydrothermal magnetite. Type- I magnetite (igneous) is intergrown with hydrothermal minerals including chlorite and sericite and it has quiet similar contents of Ti, Al and Cr with the other two hydrothermal magnetite. We suggest that Type- I magnetite (igneous) experienced late-stage fluid alteration, which induced the loss of Ti, Al and Cr. The similar content of trace element between Type- II and Type- III magnetite indicated that they may precipitate from same period of fluid. In combination with previous studies, we propose that the presence of elements such as Al, Mn, Mg and Sc are in solid solution within magnetite (and/or specularite), but the Ca, S, Cu, Ba, Sr and Zr may be present in micro-/nano-scale mineral inclusions. The widespread presence of magnetite-hematite and specularite in the potassic alteration zone and low Mn concentration of magnetite indicates a high oxygen fugacity of the Lannitang porphyry Cu-Au deposit (magnetite-hematite buffer).

**Key words:** porphyry Cu-Au deposit; magnetite; LA-ICP-MS; fugacity; hydrothermal alteration; Lannitang; Northwest Yunnan