滇西马厂箐铜钼多金属矿床成矿流体来源及演化过程
——来自石榴子石原位微量元素及 H-O 同位素组成的限定

吉彦冰[1,2)]，杜丽娟*[1,2,3)]，陈军[1,2)]，黄智龙[3)]，李波[4)]，
李鑫正[1,2)]，刘林林[1,2)]，杨再风[1,2)]

1）贵州大学资源与环境工程学院，贵州贵阳，550025；
2）贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室，贵州贵阳，550025；
3）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，550002；
4）昆明理工大学国土资源工程学院，云南昆明，650093

内容提要：滇西马厂箐铜钼多金属矿床位于三江特提斯成矿域，是一个与喜马拉雅期富碱斑岩侵入有关的多金属矿床。前人研究表明，马厂箐铜钼多金属矿床形成于斑岩-矽卡岩成矿系统，但由于缺乏系统矿物学研究，目前对矽卡岩矿化过程和成矿效应仍不清楚，限制了对该矿床成矿过程的全面认识。因此，本文以马厂箐矿床矽卡岩型矿化中的石榴子石为研究对象，利用 H-O 同位素、电子探针（EPMA）以及 LA-ICP-MS 原位微区技术开展了同位素及成分分析，限定成矿流体来源以及反演成矿流体演化过程。石榴子石可分为早期自形石榴子石（Grt I）和晚期他形石榴子石（Grt II）。Grt I 与辉石共生，并伴有黄铁矿、黄铜矿等金属矿物组合，属于钙铝-钙铁榴石固溶体（$And_{49.37\sim99.58}Gro_{0\sim49.79}$）；Grt II 更富 Fe，属钙铁榴石系列（$And_{67.50\sim99.85}Gro_{0\sim31.84}$）。两期石榴子石均富含 Th、U、Nd，亏损 Ba、Sr、Hf、Nb，富轻稀土。基于石榴子石矿物化学特征认为，Grt I 可能是在弱酸性、氧化、低水岩比（W/R）条件下形成的，而 Grt II 可能是在酸性、氧化和高 W/R 条件下形成的。另外，两期石榴子石 $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ 值为 −122.6‰～−98.6‰，$\delta^{18}O_{流体}$ 值为 5.95‰～8.25‰，暗示成矿流体主要来自岩浆水。综合研究认为，在矽卡岩化过程中，成矿流体的氧逸度、温度整体呈现降低趋势，流体 pH 逐渐由酸性向弱酸性—中性演化，这一转变可能是触发马厂箐矿床矽卡岩型矿化铜钼硫化物沉淀的主要机制。

关键词：石榴子石；H-O 同位素；微量元素；成矿流体；马厂箐铜钼矿床

矽卡岩型矿床和斑岩型矿床多相互伴生，常为同一来源岩浆与不同围岩相互作用的产物（毛景文，2015）。大部分斑岩-矽卡岩型矿床与岩浆侵入体具有密切的时空及成因联系（赵一鸣，2012；彭惠娟等，2014），因此，这类矿床常发育典型的围岩蚀变特征，其化学成分和蚀变矿物组合常具空间分带性，这一空间变化规律可提供矿床热液流体运移方向以及成矿过程演化等重要成矿信息（赵一鸣，2012；彭惠娟等，2014；张龙升等，2020；Xie Shixiong et al.，2022）。石榴子石是最常见的矽卡岩型矿物，其成分特征以及振荡环带结构记录了成矿热液的物理化学条件（包括流体温度、氧逸度、pH 值等）以及流体-岩石相互作用的过程（Jamtveit et al.，1993；Gaspar et al.，2008；Park et al.，2017；Xiao Xin et al.，2018）。随着原位微区技术的发展，运用 LA-ICP-MS 原位分析技术对矽卡岩矿床中的石榴

注：本文为国家自然科学基金项目（编号 41902085）、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开放基金（编号 202210，201905）和贵州大学培育项目（编号 贵大培育[2020]7）联合资助的成果。
收稿日期：2022-04-19；改回日期：2022-09-19；网络发表日期：2022-12-28；责任编委：毕献武；责任编辑：蔡志慧。
作者简介：吉彦冰，女，1999 年生。硕士研究生，地球化学专业。E-mail：vivian_jj.gy@foxmail.com。
*通讯作者：杜丽娟，女，1989 年生。副教授，硕士生导师，主要从事热液成矿作用过程研究。E-mail：ljdu@gzu.edu.cn。
引用本文：吉彦冰，杜丽娟，陈军，黄智龙，李波，李鑫正，刘林林，杨再风. 2023. 滇西马厂箐铜钼多金属矿床成矿流体来源及演化过程——来自石榴子石原位微量元素及 H-O 同位素组成的限定. 地质学报，97(4)：1140～1156，doi：10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2023105.
Ji Yanbing, Du Lijuan, Chen Jun, Huang Zhilong, Li Bo, Li Xinzheng, Liu Linlin, Yang Zaifeng. 2023. Origin and evolution of ore-forming fluids of the Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit in western Yunnan: Constraints from the *in-situ* trace elements and H-O isotopic composition of garnet. Acta Geologica Sinica, 97(4): 1140～1156.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

子石的研究已经积累了丰硕的成果,对揭示矽卡岩成矿机制起到了至关重要的作用(Xu Jing et al., 2016; Park et al., 2017; Xiao Xin et al., 2018; Tian Zhendong et al., 2019; Jiang Xiaojia et al., 2020; Yang Yulong et al., 2020; Liu Lijie et al., 2021; Li Yue et al., 2021; Zhao Lianjie et al., 2021; Sun Zhiyuan et al., 2021)。另一方面,矽卡岩矿物 H-O 同位素组成可有效限定成矿流体来源(Uwe and Stephan, 1992; 毕献武等, 1999; 何格等, 2016; 钟世华等, 2017; 马旺等, 2019; 李永胜等, 2021)。因此,利用矽卡岩矿床中石榴子石 LA-ICP-MS 原位微量元素和 H-O 同位素组成分析,有望精细刻画成矿流体来源和演化过程中的物化条件变化,为全面认识矽卡岩型矿床成矿过程提供重要依据。

滇西马厂箐铜钼多金属矿床是三江特提斯成矿域的大型多金属矿床(图 1)。该矿床钼主要赋存于斑岩型矿化中,铜主要赋存于角岩和矽卡岩中,矽卡岩型矿化是主要的铜矿化类型之一(郭晓东等, 2009)。前人研究表明,马厂箐矿区斑岩型矿化和矽卡岩矿化属于同一岩浆热液系统(Fu Yu et al., 2018)。目前,马厂箐矿床的研究主要集中于与成矿相关的斑岩体的地球化学(毕献武等, 2005; 王治华等, 2010)、地质年代学以及流体包裹体等(Hou

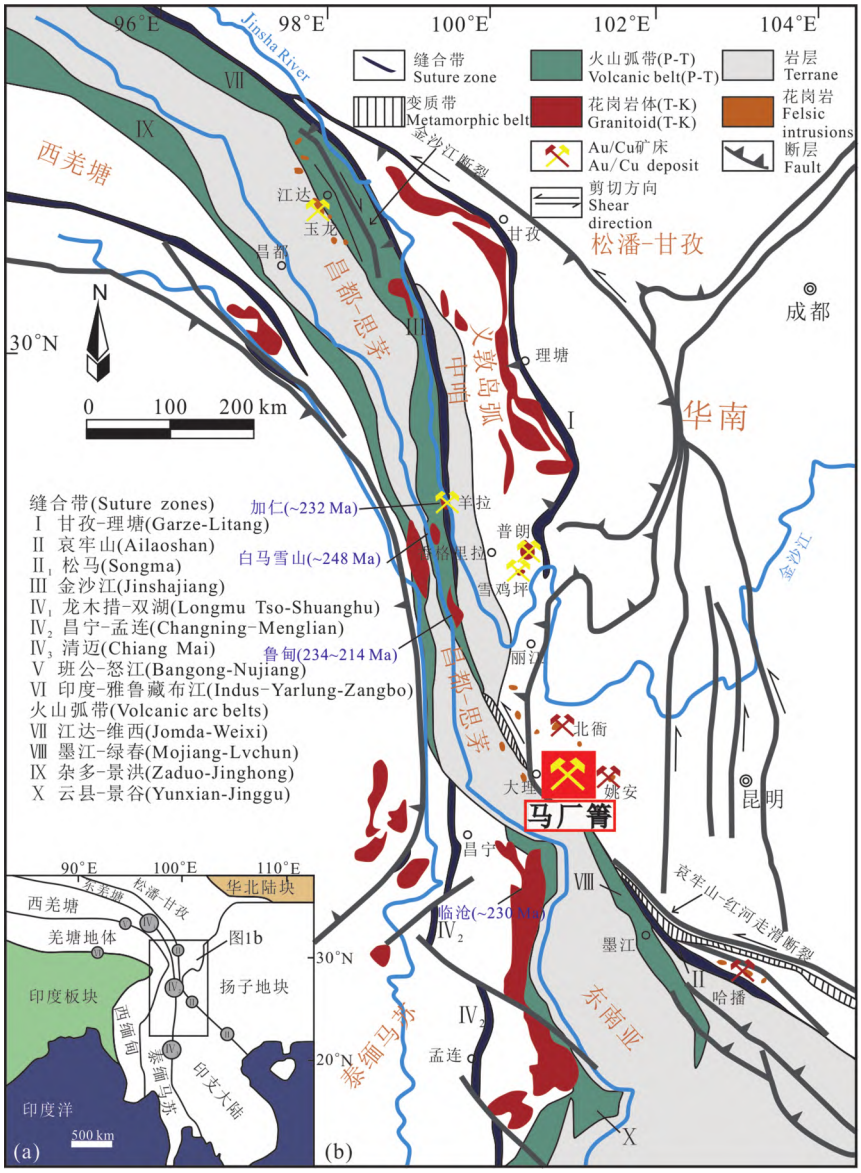

图 1　金沙江-哀牢山成矿带大地构造位置(a)及 Au/Cu 矿床分布图(b)(据 He Wenyan et al., 2016)

Fig. 1　Tectonic setting (a) and distribution of Au/Cu deposits (b) of the Jinshajiang-Ailaoshan metallogenic belt (after He Wenyan et al., 2016)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Zengqian et al.，2006；和文言等，2011；王治华等，2012；Liu Qiaofen et al.，2020；王潇逸等，2022），然而，作为主要的铜矿化类型的矽卡岩型矿化的精细成矿过程仍有待深入研究。因此，本文在系统野外地质调查以及详细的岩相学研究的基础上，对马厂箐矽卡岩中的石榴子石开展电子探针主量元素、LA-ICP-MS 微量元素、以及 H-O 同位素研究，旨在探讨成矿流体特征、来源以及演化过程，为深入揭示马厂箐矽卡岩矿化机制提供依据。

1 区域地质背景

西南“三江”地区位于青藏高原东缘，发育于晚碰撞构造转换时期，一直是我国重要的多金属成矿带和资源基地（侯增谦等，2006）。金沙江-哀牢山构造带位于扬子板块地块与印支大陆之间（图 1a）。作为西南三江地区重要的地质构造单元，金沙江-哀牢山构造带在漫长的构造演化过程中，经历了数次构造变形和岩浆活动，并伴随多期次、多成因的成矿作用，已成为中国最重要的成矿带之一（王登红等，2004）。在泥盆纪中晚期至石炭纪早期，由于古特提斯洋盆俯冲，金沙江-哀牢山弧后盆地的初始构造形成；三叠纪期间，金沙江-哀牢山盆地的闭合导致金沙江-哀牢山断裂带的形成（Wang Xiaofeng et al.，2000）。印度与欧亚大陆新生代（65 Ma 以来）的碰撞和青藏高原整体的快速抬升，导致金沙江-哀牢山构造带局部由挤压转为拉张，引发软流圈上涌形成大量新生代高碱侵入岩并沿金沙江-哀牢山走滑断裂带分布（侯增谦等，2004）。与此同时，带内产出一系列与富碱侵入岩有关的铜钼金等多金属矿床，如玉龙超大型铜钼矿床、北衙超大型金-铅-锌矿床、马厂箐铜-钼-金矿床、姚安金矿床等（张准等，2002；侯增谦等，2004；毕献武等，2005；Xu Xingwang et al.，2007；侯增谦等，2009；Lu Yongjun et al.，2013；He Wenyan et al.，2015）。

2 矿床地质特征

滇西马厂箐矿床位于扬子板块西缘与金沙江-哀牢山深大断裂东侧的交汇部位（图 2a），属于金沙江-哀牢山富碱斑岩成矿带的组成部分（曾普胜等，2002，2006）。马厂箐矿床地处弥渡、祥云两县交界位置，由多个矿段组成，自北东到西南可分为金厂箐矿段（Au-Pb-Zn）、人头箐矿段（Au-Cu）、乱硐山矿段（Au-Cu-Mo）、宝兴厂矿段（Cu-Mo-Au）和双马槽矿段（Au-Pb-Zn）。该矿床的铜储量为 39×10^6 t，平均品位为 0.64%，钼储量为 56×10^6 t，平均品位为 0.08%（Hou Zengqian et al.，2006），其中宝兴厂包含最大的一号矿体，其铜储量达 20.3×10^6 t，平均品位为 0.41%（Liu Qiaofen et al.，2020）。矿区出露地层主要为下奥陶统砂岩及泥盆系白云质灰岩，从老到新依次出露奥陶系向阳组（O_1x）、泥盆系康廊组（D_1k）、泥盆系青山组（D_1q）、泥盆系莲花曲组（D_1l）和第四系（Q）（图 2b）。矿石矿物包括黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿等，矿石结构主要为浸染状和脉状为主。铜钼矿体在空间上与侵入向阳组的花岗斑岩有关，且高品位铜钼矿化分别出现在花岗斑岩和矽卡岩中（Lu Yongjun et al.，2013）。矽卡岩矿体主要产出于花岗斑岩与围岩的接触带中（图 2c）。

马厂箐矿区内热液蚀变具明显分带性。岩体中心向外依次为强硅化带→石英钾长石化带→石英钾长石绢云母化带→角岩化、矽卡岩化带→围岩破碎带的硅化、白云石化和碳酸盐化（郭晓东，2012）。同时高品位的铜矿化主要发生在矽卡岩型矿化中（郭晓东等，2009），因此本文聚焦矽卡岩化蚀变和矿化（图 2）。

根据对马厂箐铜钼矿床野外地质观察和显微镜下矿物共生组合和切穿关系的研究，可将矽卡岩型矿化分为成矿前期和成矿期。成矿前期对应矽卡岩矿化的进矽卡岩阶段，主要产出无水蚀变矿物石榴子石（图 4，图 5a、b）、透辉石（图 5b、c）等。成矿期又分为退变质矽卡岩阶段和硫化物阶段（主矿化阶段）（图 3）。退变质矽卡岩阶段主要表现为叠加在进矽卡岩阶段无水蚀变矿物之上的中温热液矿物的产出，如阳起石、绿泥石、绿帘石（图 5i）等含水矿物。马厂箐矽卡岩中石榴子石多以粒状及粒状集合体产于含黄铁矿、黄铜矿矿石中（图 4）。石榴子石呈红褐色，自形、半自形及他形细粒状（粒径 1～5 mm），晶体形态为五角十二面体、菱形十二面体、四角三八面体或三者聚形。切面多为六边形，具有连晶结构，常见双晶、三连晶（图 5a、g）。部分石榴子石在后期交代作用中发生破碎、溶蚀，形成破布状、港湾状等残余结构。根据显微镜下矿物的穿插关系以及光学特征，可将马厂箐的石榴子石分为早（Grt Ⅰ）、晚（Grt Ⅱ）两个世代。Grt Ⅰ大多呈自形—半自形粒状结构，以菱形十二面体、四角三八面体或二者聚形，发育连晶结构，其切面多为六边形，部分颗粒边部发育振荡环带（图 5e）。Grt Ⅱ多呈半自形—他形，主要发育于 Grt Ⅰ边部，部分呈港湾状，与硫化物共生；单偏光下多为黄褐色、褐色，表面较粗糙，裂纹发

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

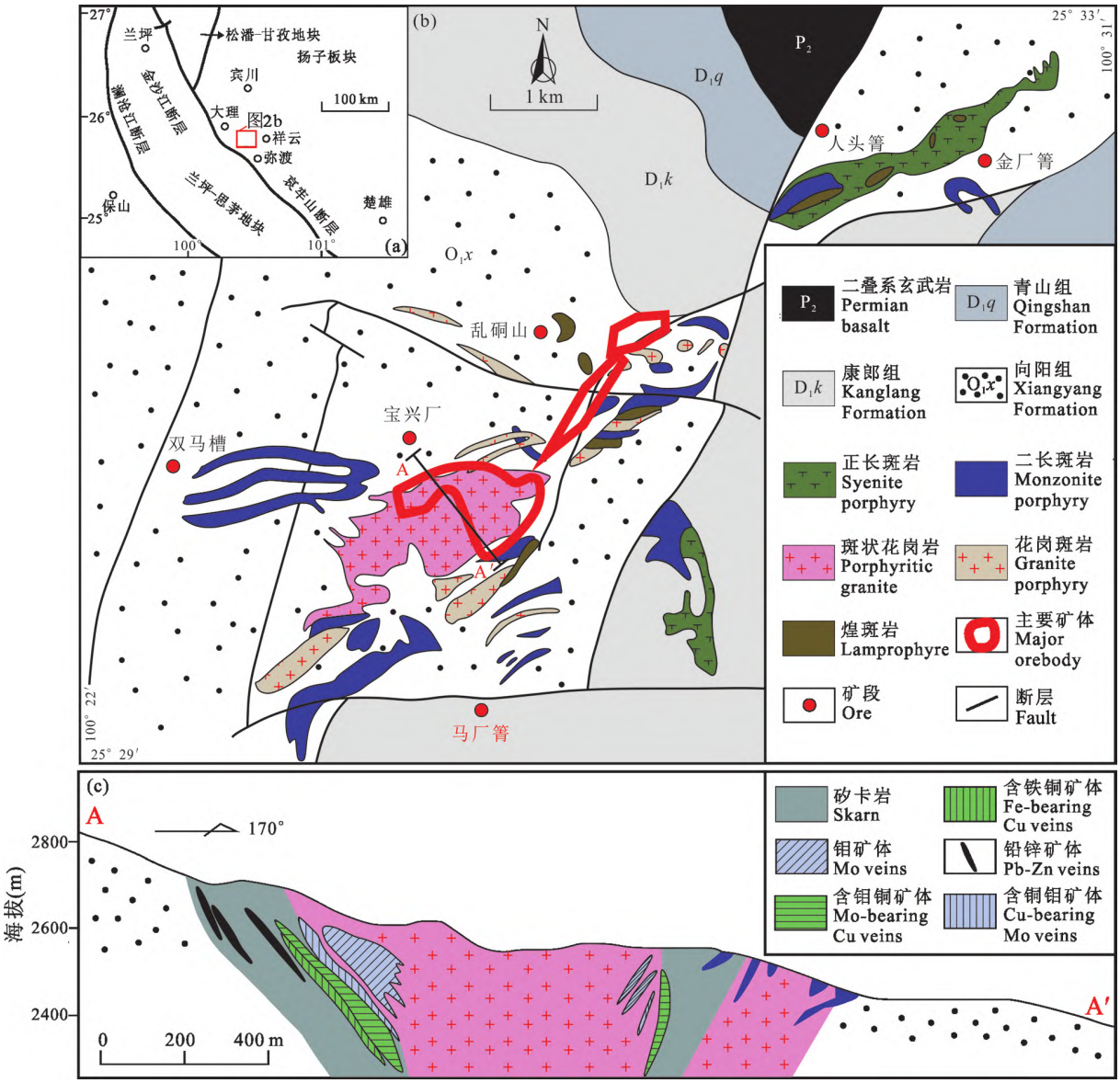

图 2　三江特提斯构造带简化地质图（a），马厂箐矿床简化地质图（b），马厂箐矿床剖面图（c）（据郭晓东，2009；Lu Yongjun et al.，2013；Fu Yu et al.，2018）

Fig. 2　Simplified geologic map of the Sanjiang Tethys (a), simplified geological map of the Machangqing deposit (b), cross section of the Machangqing deposit (after Guo, 2009; Lu Yongjun et al., 2013; Fu Yu et al., 2018)

育，常具有溶蚀结构，如被绿泥石等退化蚀变矿物交代（图 5i）。Grt Ⅰ和 Grt Ⅱ颗粒间隙及颗粒内部裂隙中发育黄铁矿、磁黄铁矿及黄铜矿等硫化物（图 4）。两个世代的石榴子石均与矿化密切相关（图 4、图 5d）。

3　样品及分析方法

本次研究所有样品均为矽卡岩型矿石，采自矿床宝厂兴、乱硐山矿段。在室内整理后，选取了 10 件石榴子石样品进行了氢氧同位素分析，同时挑出代表性手标本磨制光薄片，先进行电子探针主量元素测试，之后在电子探针测试点周围进行激光剥蚀等离子质谱测试其原位微量元素含量。

石榴子石氢氧同位素的测试方法如下：从铜矿石中选择石榴子石，以分析矿物氧同位素和流体包裹体氢同位素。将铜矿石样品粉碎至 40～80 目，然后在双目显微镜下反复挑选出纯净的单矿物颗粒，使纯度达到 99%以上。用 1∶50 稀盐酸浸泡去除矿物颗粒表面的碳酸盐物质，再用蒸馏水和超水波清洗，蒸干待分析。氧同位素分析采用传统的 BrF_5 分析方法，用 BrF_5 与含氧矿物在真空和高温条件下反应提取矿物氧，并与灼热电阻-石墨棒燃烧转化成

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

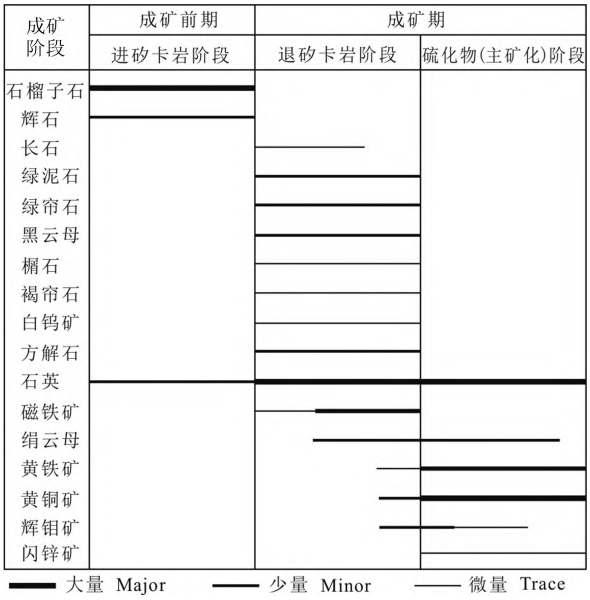

图 3 马厂箐铜钼矿床矽卡岩型矿化中矿物共生关系

Fig. 3 Mineral paragenesis of the Machangqing deposit

CO_2 气体(Clayton and Mayeda, 1963)。氢同位素组成分析方法为,首先将挑好的石榴子石样品通过低温(100～120℃)烘烤,去除矿物中吸附水和次生流体包裹体;根据石英流体包裹体测温结果,在300～350℃条件下利用爆裂法打开流体包裹体,为避免发生化学反应,通入 N_2 气流保护,利用锌将流体包裹体中的 H_2O 还原成 H_2(Coleman et al., 1982)。样品的氢-氧同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试中心完成,使用 Thermo MAT-253 稳定同位素比值质谱仪测量 $\delta^{18}O$ 和 δD 值,氧同位素分析精度为±0.2‰,氢同位素分析精度为±2‰,相对标准均为 V-SMOW。测试完成后,数据的处理和计算由 geokit 软件辅助完成(路远发,2004)。

电子探针石榴子石主量元素分析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进行,使用 EPMA-1600 电子探针显微分析仪(EPMA),加速电压为 25 kV,束流为 10 nA,束流尺寸为 10 μm。所有分析元素的最低检测限约为 200×10^{-6}。

LA-ICP-MS 石榴子石微量元素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。激光剥蚀系统为德国 MicroLas 公司生产的 GeoLas Pro,该系统配备有 193 nm ArF-excimer 激光器和相关光学系统;

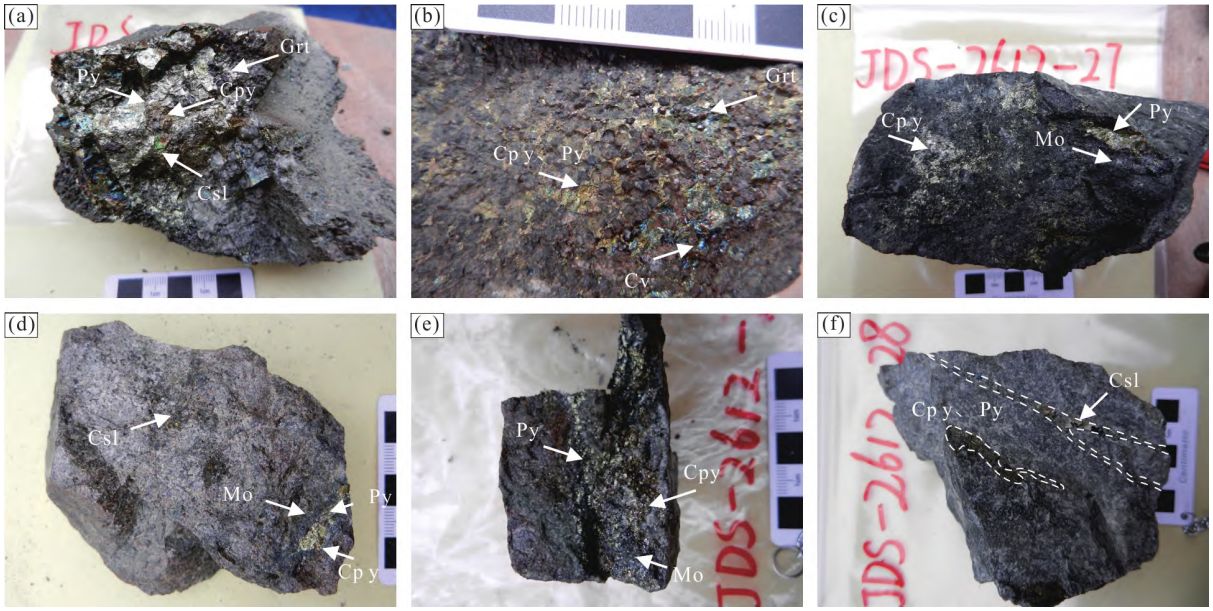

图 4 马厂箐矽卡岩型矿石手标本照片

Fig. 4 Photos of the rock specimens from the Machangqing deposit

(a)—矽卡岩型矿石;(b)—矽卡岩中发育粒状石榴子石与黄铁矿、黄铜矿,可见部分黄铜矿被氧化为铜蓝;(c)—矿石中黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿共生;(d)—矿石中辉钼矿化包裹着黄铁矿、黄铜矿化,可见氧化形成的孔雀石;(e)—矿石中条带状、浸染状黄铁矿、黄铜矿与辉钼矿共生;(f)—黄铁矿、黄铜矿呈条带状分布,见少量孔雀石;Grt—石榴子石;Cpy—黄铜矿;Py—黄铁矿;Csl—孔雀石;Cv—铜蓝;Mo—辉钼矿

(a)—ore-bearing skarns; (b)—granular garnet, pyrite and chalcopyrite are developed in skarn, and some chalcopyrite is oxidized to covellite; (c)—pyrite, chalcopyrite and molybdenite coexist in the ore; (d)—ore-bearing skarns molybdenite mineralization in the ore is wrapped with pyrite, molybdenite and chalcopyrite; (e)—banded and disseminated pyrite, chalcopyrite and molybdenite coexist in the ore; (f)—pyrite and chalcopyrite are distributed in strips, with a small amount of malachite; Grt—garnet; Cpy—chalcopyrite; Py—pyrite; Csl—malachite; Cv—covellite; Mo—molybdenite

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

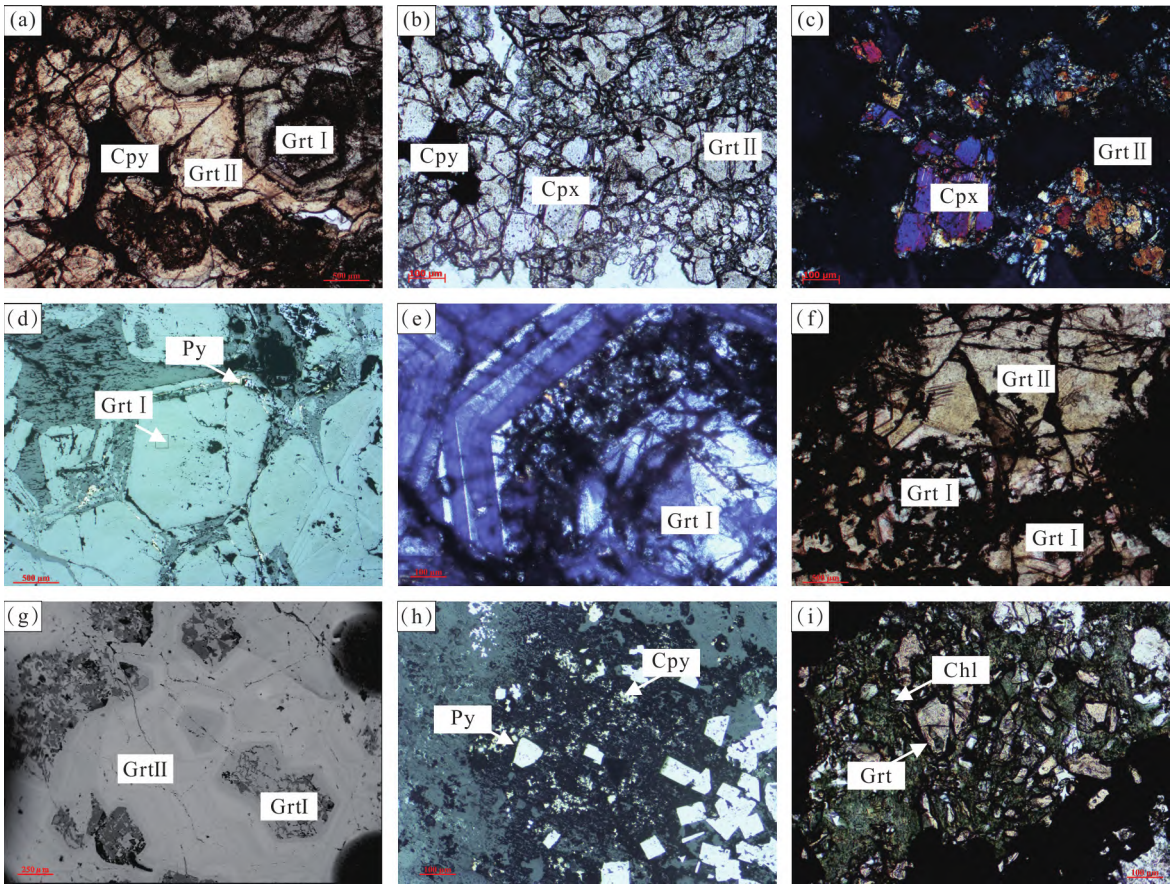

图 5　马厂箐铜钼矿床矽卡岩型矿化中矿物显微照片

Fig. 5　Micrographs of minerals in skarn mineralization of the Machangqing deposit

(a)—较自形的 Grt Ⅰ与他形 Grt Ⅱ;(b)—黄铜矿充填于石榴子石和辉石之间;(c)—石榴子石与辉石共生;(d)—石榴子石环带包裹星散状黄铁矿;(e)—具振荡环带结构的自形石榴子石;(f)—具环带结构石榴子石,核部为强蚀变的早期自形石榴子石(Grt Ⅰ),外部为晚期他形石榴子石(Grt Ⅱ);(g)—Grt Ⅰ三连晶;(h)—自形黄铁矿和黄铜矿共生;(i)—石榴子石被交代蚀变为绿泥石; Grt—石榴子石;Cpx—辉石; Qtz—石英;Cpy—黄铜矿;Py—黄铁矿;Chl—绿泥石; (a)、(c)、(f)、(i)为单偏光照片; (b)、(e)为正交光照片; (d)、(g)、(h)为反射光照片

(a)—early euhedral garnets (Grt I) and late anhedral type (Grt II); (b)—chalcopyrite is filled between garnet and pyroxene; (c)—garnet and pyroxene coexist; (d)—oscillatory zoned garnet wrapping scattered pyrite; (e)—euhedral garnet with oscillatory zoned; (f)—garnet with oscillatory zoned, the core is strongly altered by early euhedral garnet (Grt Ⅰ), and the exterior is late anhedral garnet (Grt Ⅱ); (g)—Grt Ⅰ with triple crystal; (h)—paragenesis of euhedral pyrite intergrows chalcopyrite; (i)—garnet is replaced by chlorite; Grt—garnet; Cpx—pyroxene; Qtz—quartz; Cpy—chalcopyrite; Py—pyrite; Chl—chlorite; (a), (c), (f) and (i) are plane-polarized light photographs; (b) and (e) are cross-polarized light photographs; (d), (g) and (h) are reflected light photographs

ICP-MS 为美国 Agilent 公司生产的 Agilent 7500a。分析时采用的激光剥蚀孔径为 60 μm,激光脉冲为 10 Hz,能量为 80 mJ,以 He 作为剥蚀物质的载气。分析标样为美国国家标准局人工合成标准玻璃 NIST SRM610、美国地质调查局人工合成 USGS 系列标准玻璃 GSE-1G 和 BCR-2G,标准样品中元素含量的推荐值据 GeoReM 数据库(http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/)。分析时,每测定 8 个样品点后依次测定 NIST610、GSE-1G 和 BCR-2G。每个时间分辨分析数据包括大约 20～30 s 的空白信号和 50 s 的样品信号,信号采集时间为 40 s,具体分析方法见柳小明等(2002)。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal 10.8 程序(Liu Yongsheng et al., 2008; Chen Lu et al., 2011)完成。

4　分析结果

4.1　主量元素

64 个石榴子石电子探针测试数据(附表 1)显示,SiO_2 为 32.78%～55.02%,均值为 38.30%;CaO 为 24.03%～35.25%,均值为 32.85%。此

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

外，马厂箐矿床石榴子较为富 FeO（13.32%～36.14%，均值为 25.46%）、贫 Al_2O_3（0.01%～14.75%，均值为 2.28%），MnO、MgO 含量较低，部分低于检测限。根据主量元素含量，以 12 个氧原子为基准计算了其结构式及特征值，结果表明马厂箐的石榴子石以钙铁榴石（And）为主，其次为钙铝榴石（Gro），几乎不含锰铝榴石（Spe）、镁铝榴石（Pyr）和钙铬榴石（Ura）（图 6a）。其中钙铁榴石端元组分占 50.35%～99.89%，钙铝榴石端元组分占 0～48.88%，因此，马厂箐铜钼矿床的石榴子石可以判定为钙铝-钙铁榴石（$Gro_{0\sim49}And_{50\sim99}$）固溶体系列。同时，马厂箐矿床石榴子石端元组分投点分布范围在世界上绝大部分矽卡岩型铜、钼矿床范围之内（Meinert et al.，2005）。

值得注意的是，自形的 Grt Ⅰ（$And_{49.37\sim99.58}Gro_{0\sim49.79}$）端元组分投点广泛分布在矽卡岩型铜、钼范围内（图 6），而他形的晚期 Grt Ⅱ（$And_{67.50\sim99.85}Gro_{0\sim31.84}$）钙铁榴石含量高，投点主要集中在 And 端。尽管两个世代石榴子石都相对富 Fe，但是 Grt Ⅰ的铁含量明显低于 Grt Ⅱ；同时，Grt Ⅰ由核部至边部逐渐富 Fe，对具有环带结构的石榴子石测试显示，不同颜色的环带成分变化较为明显，颜色深的环带更富 Al（图 7）。另外，石榴子石中含有一定量的 F，并且 F 含量随着环带主要成分的变化而变化。在检测限以上，颜色较深的富 Al 环带中，F 含量很少甚至没有，随着钙铁榴石端元组分含量的增高（75%），F 含量随之增高（0.2%～1.3%）（图 8a）。

对辉石矿物进行 EPMA 分析发现（附表 2），矿区内辉石主要为透辉石-钙铁辉石（$Hd_{19.92\sim58.00}$；图 6b），其中与 Grt Ⅰ共生的主要为透辉石（$Hd_{19.92\sim45.74}$），而与 Grt Ⅱ共生的辉石钙铁辉石端元占比更高（$Hd_{40.02\sim58}$）。这种辉石组分特征与世界上绝大部分矽卡岩型铜、钼矿床相似（Meinert et al.，2005）。

4.2 微量元素

马厂箐铜钼多金属矿床石榴子石 LA-ICP-MS 微量元素分析结果列于附表 3。

微量元素原始地幔蛛网图（Sun and McDonough，1989）（图 9）显示，马厂箐矿床石榴子石富集 Th（平均 1.63×10^{-6}）、U（平均 16.45×10^{-6}），高场强元素（HFSEs）如 Nb（平均 1.44×10^{-6}）、Ta（0.07×10^{-6}）、Zr（29.1×10^{-6}）等相对亏损。大离子亲石元素（LILEs）Ba（平均 1.01×10^{-6}）、Sr（3.91×10^{-6}）、Hf（0.73×10^{-6}）等也相对亏损。与 Grt Ⅰ石榴子石相比，Grt Ⅱ更亏损 Nb、Ta、Hf 等元素，同时 Eu 正异常更加明显。

稀土元素中，轻稀土元素 La（平均 13.20×10^{-6}）、Ce（平均 44.87×10^{-6}）、Pr（平均 7.57×10^{-6}）、Nd（平均 35.22×10^{-6}）含量较高，其他稀土元素含量较低，并且部分低于检测限。石榴子石的稀土元素总量（∑REE）总体较低，在 2.30×10^{-6}～438.93×10^{-6} 之间，LREE/HREE 比值范围为 1.18～929.42，La_N/Yb_N 在 0～9376.48 之间，指示轻重稀土分异明显。球粒陨石标准化的稀土配分曲线显示（Sun et al.，1989），石榴子石配分模式为右倾型，即呈现出轻稀土元素富集而重稀土元素亏损的特征（图 10）。具有环带的 Grt Ⅱ核部至边部，其 Eu 正异常逐渐增强（图 11）。总体而言，两个世代石榴子石稀土元素分异程度相当，Grt Ⅰ轻稀土元素含量略微高于 Grt Ⅱ（图 10）。

在元素相关图（图 8）中，Grt Ⅰ的 REE 和 Al_2O_3

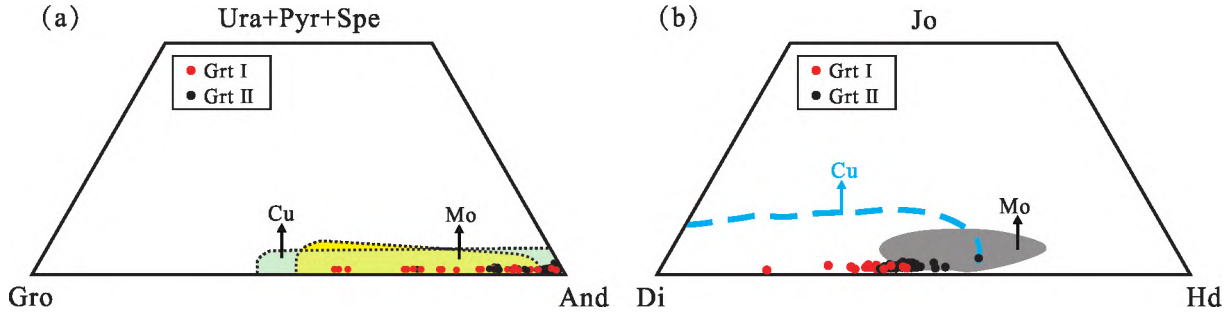

图 6 马厂箐矿床石榴子石（a）和辉石（b）端元组分三角图解（底图据 Meinert et al.，2005）

Fig. 6 The end member component diagrams of garnet (a) and pyroxene (b) in the Machangqing deposit (after Meinert et al., 2005)

Ura—钙铬榴石；Pyr—镁铝榴石；Spe—锰铝榴石；Gro—钙铝榴石；And—钙铁榴石；Jo—钙锰辉石；Di—透辉石；Hd—钙铁辉石

Ura—uvarooite; Pyr—pyrope; Spe—spessartine; Gro—grossular; And—andradite; Jo—johannsenite; Di—diapside; Hd—hedenbergite

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

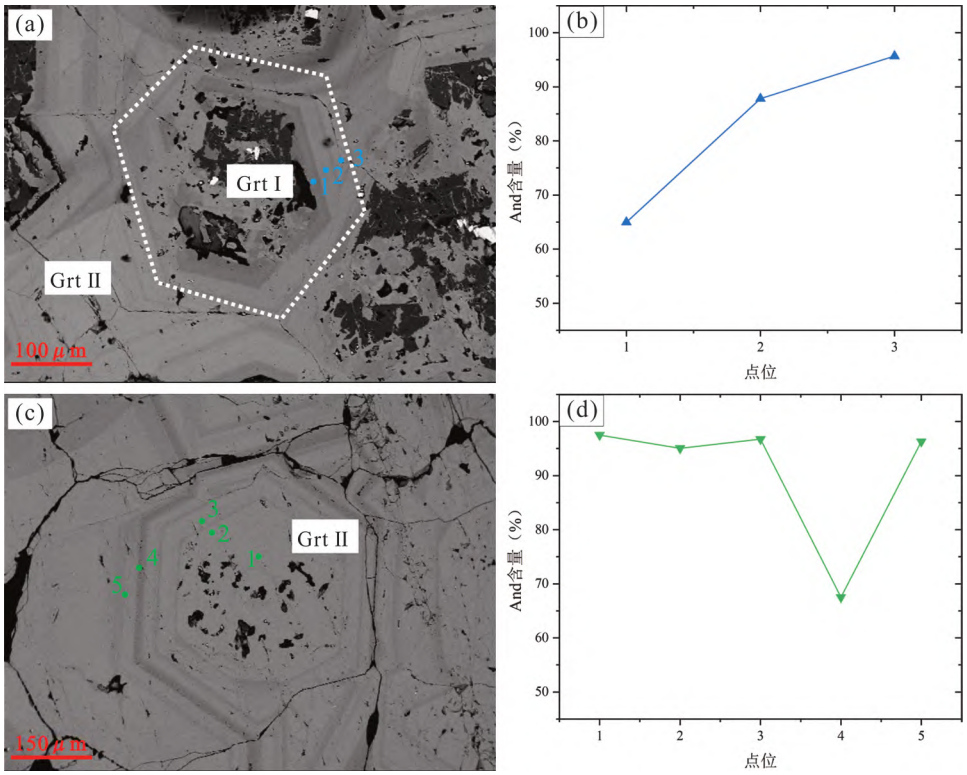

图 7　马厂箐矿床石榴子石环带成分变化图

Fig. 7　The composition variation diagrams of garnet zonation in the Machangqing deposit

(a)—Grt I **电子探针测试点位置**；(b)—Grt I **不同位置** And **端元组分含量**；(c)—Grt II **电子探针测试点位置**；(d)—Grt I **不同位置** And **端元组分含量**

(a)—EPMA analytical location of Grt I; (b)—element end member composition of Grt I; (c)—EPMA analytical location and of Grt II; (d)—element end member composition of Grt II

呈现较明显的负相关性(**图** 8c)，**而与** U **呈现明显的正相关关系**(**图** 8f)。Grt Ⅱ **的** REE **与** U、Eu **呈现良好的正相关关系**(**图** 8f、g)，**其他元素相关性不明显**。

4.3　氢氧同位素

本文对马厂箐斑岩-矽卡岩型铜钼多金属矿床石榴子石进行 H-O **同位素分析，成矿流体的** O **同位素组成依据矿物与水的氧同位素分馏方程和流体包裹体均一温度平均温度计算而得。结果表明，进矽卡岩阶段** 10 **件石榴子石样品** $\delta D_{(V\text{-}SMOW)}$ **值为** −98.6‰ ～ −122.6‰，**平均值为** −111.0‰，$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ **值为** 4.2‰～6.5‰，**平均值为** 5.2‰。**使用石榴子石-水分馏方程平衡关系式**：$1000\ln[(\delta^{18}O_{石榴子石}+1000)/(\delta^{18}O_{流体}+1000)]=1.27\times10^6/T^2-3.65$(Lichtenstein and Hoermes, 1992)，**温度适用范围为** 500～750℃)，**温度取** Liu Qiaofen et al.(2020)**测得石榴子石中包裹体均一温度平均值** 545℃，**计算得** $\delta^{18}O_{流体}$ **值为** 5.95‰～8.25‰，**平均值为** 6.97‰(**表** 1)。

5　讨论

5.1　成矿流体来源

前人研究表明，热液矿物的氢氧同位素组成是成矿流体的重要示踪剂，能够很好地反映成矿流体来源(Taylor, 1974; Hedenquist et al., 1994)。**马厂箐矿床矽卡岩阶段石榴子石的** $\delta^{18}O_{流体}$ **与岩浆水范围一致**(Taylor, 1974)，δD **位于原生岩浆水正下方**(**图** 12)。Taylor et al.(1983)**研究表明，高温岩浆中的氘倾向于在气相中富集，而** $\delta^{18}O$ **基本不变化，这样会导致形成的硅酸盐矿物** δD **值低于岩浆流体，而** $\delta^{18}O$ **保持不变，具体表现为岩浆体系在去气过程中，**$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ **亏损明显。虽然成矿流体与大气降水的混合也会造成** δD **值下降，但该过程应同时伴随着** $\delta^{18}O_{流体}$ **的降低。这与我们观察的事实不符**(**图** 12)，**暗示此时流体中并未有大气降水加入。因此，马厂箐石榴子石** $\delta^{18}O_{流体}$ **与岩浆水一致，且** δD **负偏的特征表明，矽卡岩形成初始阶段(进矽卡岩阶段)的成矿流体可能主要为发生过脱水作用的岩浆水。**

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

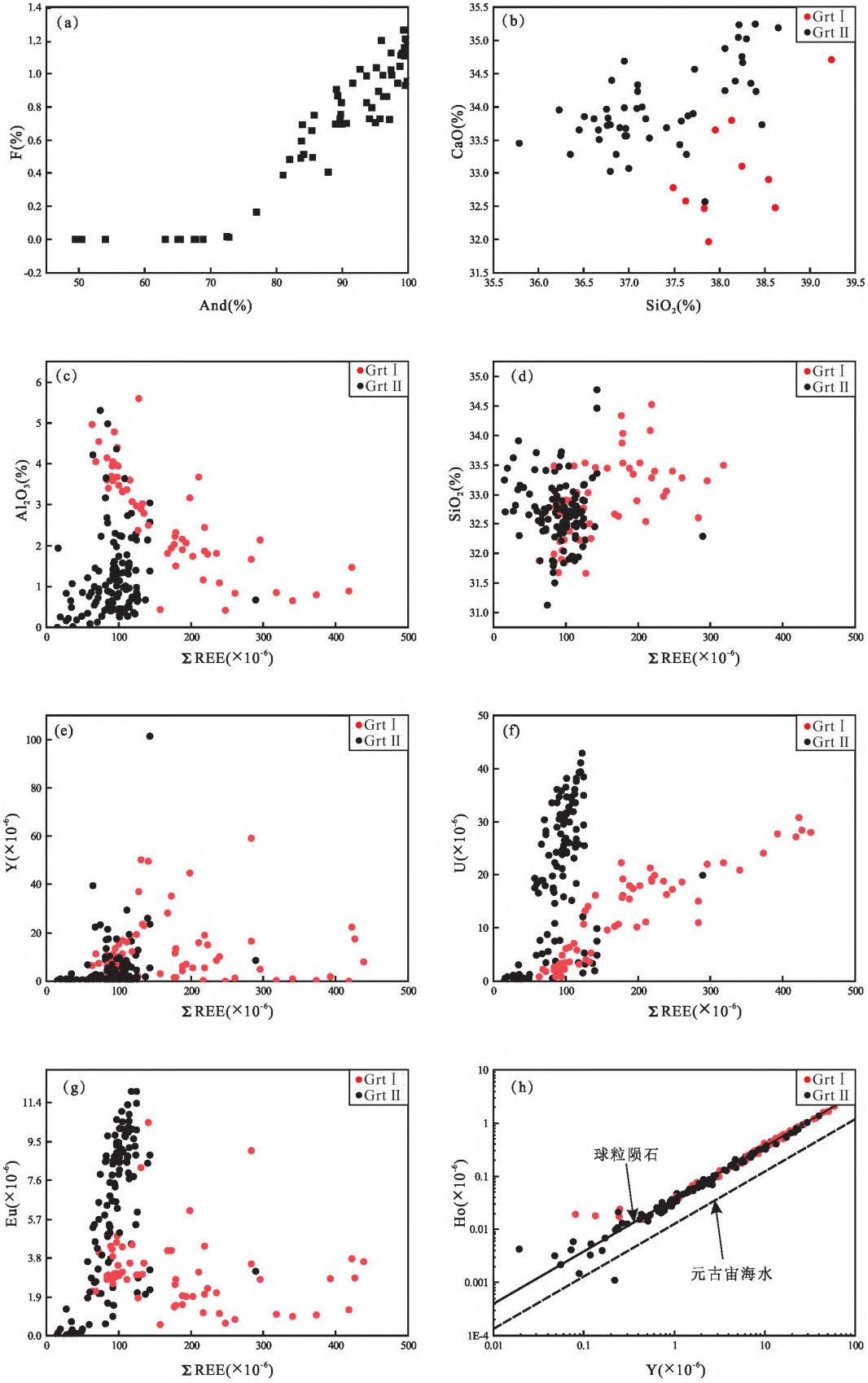

图 8 马厂箐矿床石榴子石元素相关性图解(图中球粒陨石标准值引自 Taylor，1974；元古宙海水标准值引自 Bau et al.，1999)

Fig. 8 Diagrams of elements of garnets in Machangqing deposit (chondrite normalization values after Taylor, 1974; Proterozoic seawater normalization values after Bau et al., 1999)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

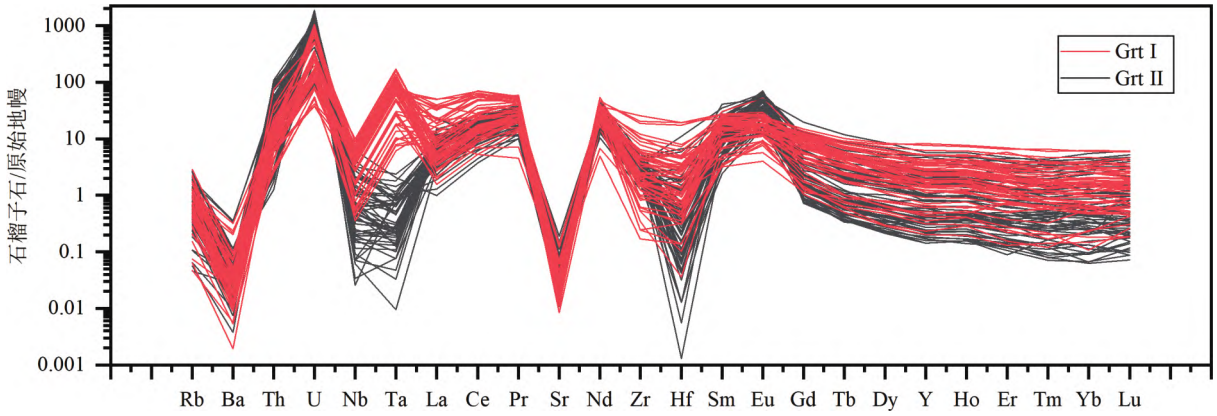

图 9　马厂箐矿床石榴子石标准化微量元素蛛网图(原始地幔标准化数值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 9　Primitive mantle-normalized trace element spider diagram of the Machangqing deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

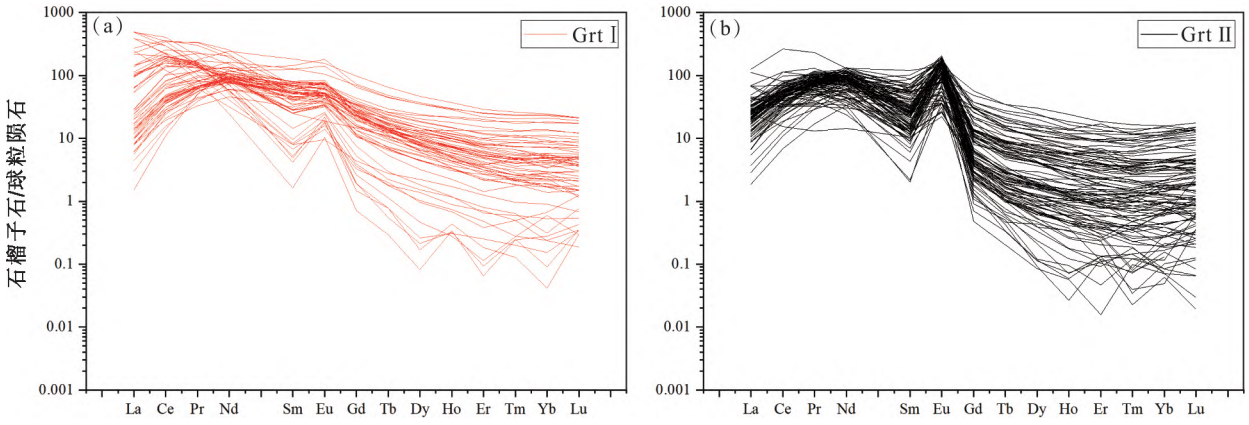

图 10　马厂箐矿床石榴子石稀土元素球粒陨石化配分图(球粒陨石标准化数据引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 10　Chondrite-normalized REE patterns for garnet in the Machangqing deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

表 1　马厂箐铜钼矿床矽卡岩矿物氢氧同位素值

Table 1　H-O isotopic composition analyses of the minerals in the Machangqing deposit

样品号	岩石矿物	$\delta^{18}O_{SMOW}$(‰)	$\delta^{18}O_{流体}$(‰)	δD(‰)	温度(℃)	资料来源
宝兴厂 07BB35	石英(矽卡岩型)	10.5	2.85～6.44	−126	280～400	
宝兴厂 07BB36	石英(矽卡岩型)	10.0	2.35～5.94	−113	280～400	
宝兴厂 07BB48	石英(矽卡岩型)	8.1	0.45～4.04	−116	280～400	郭晓东, 2009
宝兴厂 07BB50	石英(矽卡岩型)	10.9	3.25～6.84	−126	280～400	
宝兴厂 07BB51	石英(矽卡岩型)	12.6	4.95～8.54	−115	280～400	
JDS-2612-22	石榴子石	4.3	6.05	−115.5	545	本文
JDS-2612-2	石榴子石	4.2	5.95	−102.2	545	本文
JDS-2612-24	石榴子石	5.2	6.95	−112.3	545	本文
JDS-2612-17	石榴子石	6.0	7.75	−119.3	545	本文
JDS-2612-25	石榴子石	4.3	6.05	−109.2	545	本文
JDS-2612-5	石榴子石	5.8	7.55	−122.6	545	本文
JDS-2612-23	石榴子石	5.7	7.45	−114.5	545	本文
JDS-2612-3	石榴子石	6.5	8.25	−98.6	545	本文
JDS-2612-20	石榴子石	5.7	7.45	−100.6	545	本文
JDS-2612-26	石榴子石	4.5	6.25	−114.9	545	本文

前人对马厂箐接触交代型石英的 H-O 同位素研究显示,石英的氢氧同位素位于大气降水和岩浆水之间,$\delta^{18}O$ 明显向大气降水端元靠拢,指示在矽卡岩形成后期,特别是硫化物期,成矿流体与大气水

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

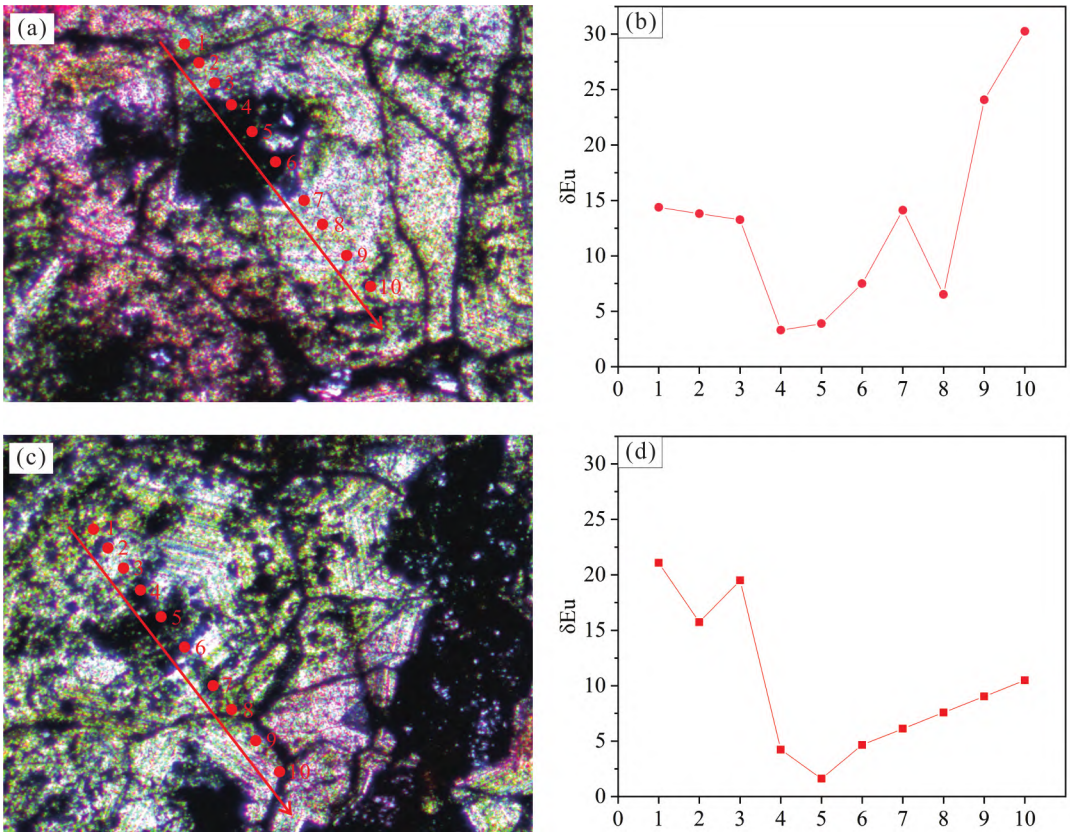

图 11 马厂箐矿床 Grt II Eu 异常随环带变化图

Fig. 11 Variation diagram of δEu with Grt II zone of the Machangqing deposit

(a)、(c)—Grt II LA-ICP-MS 测试点位置;(b)、(d)—Grt II 不同点位 Eu 异常变化

(a), (c)—LA-ICP-MS analytical spots of Grt II; (b), (d)—δEu in different spots of the Grt II

发生了混合作用,暗示该阶段处于一个相对开放的成矿系统(胡瑞忠等,1997;郭晓东,2009, 2012)。

5.2 流体物理化学条件

稀土元素可通过晶体化学的替代机制进入石榴子石晶格中(McIntire, 1963;Gaspar et al., 2008)。根据相关性图(图 8),Grt Ⅱ的 Al-REE 呈正相关关系指示了其稀土元素可能通过“YAG”型替换($[Ca^{2+}]^{Ⅷ}_{-1}[REE^{3+}]^{Ⅷ}_{+1}[Si^{4+}]^{Ⅳ}_{-1}[Z^{3+}]^{Ⅳ}_{+1}$)进入石榴子石,$Z^{3+}$ 代表 Al^{3+} 或 Fe^{3+}(Gaspar et al., 2008)。U 与 REE 呈正相关关系(图 7)表明 U 与石榴子石的结合可能受到稀土元素结合的相同控制因素的影响(Smith et al., 2004; Gevedon et al., 2018; Zhang Yu et al., 2018; Li Dengfeng et al., 2019)。钇(Y)的地球化学行为与稀土元素非常相似(Park et al., 2017),如果 Y 的替换完全按照晶体化学机制替代,那么 Y-REE 应该呈现线性关系,但是未发现其有明显相关性。类似地,Bau(1996)指出,如果一个地球化学系统的微量元素迁移特征是由晶体化学或 CHARAC(电荷和半径)控制,则电荷和半径

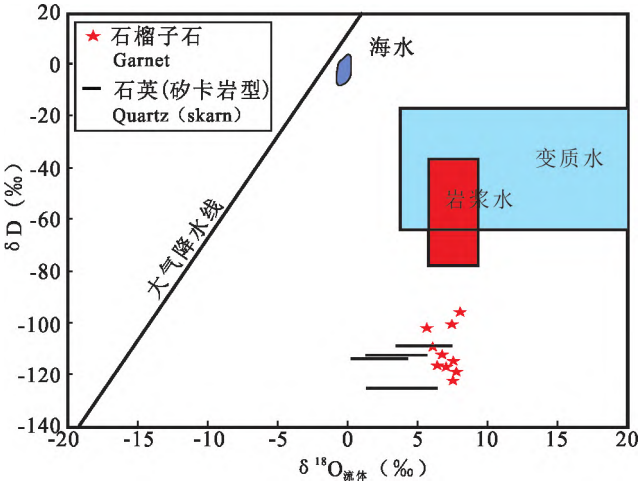

图 12 马厂箐矿床成矿流体 $\delta^{18}O_{流体}$-δD 图解

(底图据 Taylor, 1974; 石英数据引自郭晓东,2009)

Fig. 12 $\delta^{18}O_{fluid}$-δD diagram of the ore-forming fluid of the Machangqing deposit (after Taylor, 1974; Quartz data quoted from Guo Xiaodong, 2009)

相似的元素 Y 和 Ho 会表现出极其一致的行为,并且比值维持在球粒陨石标准线附近。在 Ho-Y 相关

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性图中(图 8h),大部分 Y 和 Ho 表现出一致行为,但少部分样品比值偏离球粒陨石标准线,向元古宙海水线以及相反方向偏移,说明石榴子石稀土元素的替代不只受晶体化学的影响(Jamtveit et al.,1993; Bau and Dulski, 1996),其他因素如流体的物化条件(如 pH 和 f_{O_2})、水/岩比、矿物生长动力学等可能也是重要控制因素(Jamtveit and Hervig, 1994; Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; Fu Yu et al., 2018)。

(1)pH。在弱酸性条件下,溶液中稀土配分模式表现为 LREE 富集,HREE 亏损的模式(Bau, 1991; Fu Yu et al., 2018; Tian Zhendong et al., 2019; Sun Zhiyuan et al., 2021)。马厂箐石榴子石(Grt I、Grt II)稀土配分模式均呈明显 LREE 富集而 HREE 亏损的右倾型(图 10),指示石榴子石应形成于较为酸性的环境中。同时,马厂箐石榴子石中流体包裹体均一温度>400℃(Liu Qiaofen et al., 2020),即石榴子石形成温度>400℃,前人通过理论计算,发现 250℃以上的高温条件下,热液流体中 Eu 主要以 Eu^{2+} 为主(Sverjensky, 1984; Bau, 1991; 王一川等,2021)。同时,在酸性条件下,Cl^- 与 Eu^{2+} 形成稳定的络合物($EuCl_4^{2-}$),增强了 Eu^{2+} 在流体中存在的稳定性,致使更多的 Eu^{2+} 存在于流体相中,而不利于置换进入石榴子石,从而导致石榴子石中一定程度的 Eu 亏损,表现为 Eu 正异常不明显甚至呈负异常(Tian Zhendong et al., 2019)。马厂箐矿床的 Grt Ⅰ 呈弱 Eu 正异常,而 Grt Ⅱ 则呈明显 Eu 正异常,说明石榴子石形成过程中流体 pH 逐渐升高。值得注意的是,从 Grt Ⅱ 核部至边部,Eu 由弱的正异常渐变为明显的正异常(图 11),暗示 Grt Ⅱ 开始结晶时为相对酸性的环境。随着矿物结晶过程中温度逐渐降低,流体体系 pH 逐渐升高,从早期的酸性条件转变为弱酸性或中性条件(Park et al., 2017; Tian Zhendong et al., 2019; 边晓龙等, 2019; Yang Yulong et al., 2020; Sun Zhiyuan et al., 2021; Li Yue et al., 2021; Zhao Lianjie et al., 2021; Xie Shixiong et al., 2022)。

(2)氧逸度。前人大量研究显示,矽卡岩矿物组合的形成及特征与其形成条件如温度、氧逸度及硫逸度等具有紧密联系(Einaudi, 1982; Meinert, 1992, 1982, 2005; 林文蔚, 1990; Franchini et al., 2000; Zaw, 2000; Calagari and Hosseinzadeh, 2006)。赵斌(1983)发现钙铁榴石形成时的氧逸度较钙铝榴石形成时更高,这是由于钙铁榴石的形成需要更高的 Fe^{3+} 占据石榴子石的晶格,并且在高氧逸度的形式下以 Fe^{3+} 形式存在。在马厂箐矿床中,Grt Ⅰ 与 Grt Ⅱ 中钙铁榴石端元组分都很高(Grt Ⅰ:$And_{49.37\sim99.58}$ 平均 79.09;Grt Ⅱ:$And_{67.5\sim99.85}$,平均 93.62;图 5),表明马厂箐矿床两个世代的石榴子石都形成于较高的氧逸度环境下。此外,Grt Ⅱ 较 Grt Ⅰ 更富 Fe,且与 Grt Ⅱ 共生辉石 $Hed_{40.02\sim58}$ 平均 46.17)中钙铁辉石组分较 Grt Ⅰ 共生的辉石($Hed_{19.92\sim45.74}$,平均 37.41)显著增加,以透辉石-钙铁辉石为主可以推出 Grt Ⅰ、Grt Ⅱ 都是在高氧逸度的条件下产出的,并且 Grt Ⅱ 形成时的氧逸度比 Grt Ⅰ 更高。

(3)水/岩反应及热液流体演化过程 。一般来说,富铁榴石形成于在高水/岩比值(W/R)的环境下,在渗滤交代作用下快速形成,而富 Al 榴石子石一般是在低水/岩比值(W/R)的扩散交代作用下缓慢生长,并且双晶形成的重要前提是在缓慢的晶体生长速率下(Ortoleva et al., 1987)。马厂箐矿床的 Grt Ⅰ 石榴子石较为富 Al,且含有大量双晶,暗示该阶段石榴子石在低水/岩比值下经过扩散交代作用缓慢结晶,Grt Ⅱ 则是在流体过饱和的高水/岩比值的动力学环境下快速生长。

因此,马厂箐热液的物化条件(氧逸度、pH 和水/岩反应)可能是控制石榴子石形成的关键。早矽卡岩阶段的流体具有高氧逸度高温的特点,可能暗示了流体继承岩浆流体的特征(Liu Qiaofen et al., 2020),说明早期成矿流体可能起源于岩浆。同时,压力的积累和释放可能和 Grt Ⅰ 到 Grt Ⅱ 的转变有关(Yardley et al., 1991; Park et al., 2017),Grt Ⅰ 生成末期,过大的体系静岩压力导致形成高压热液系统,压力达到极限时发生水压致裂反应(王伟等, 2016)。由于这种释放,致使流体因扩容而压力骤降,快速沸腾,热液流体变成一个涉及高 W/R 比值、高 f_{O_2} 和弱酸性的热液系统(Sun Zhiyuan et al., 2021),Grt Ⅱ 形成于此时的热液环境下。此后,随着大气降水的加入,热液流体温度和氧逸度逐渐降低(Einaudi and Burt, 1982),直到铜钼硫化物沉淀。

石榴子石主量和微量元素含量及变化特征表明,进矽卡岩阶段早期流体为酸性、氧逸度较高的体系,热液扩散交代作用占主导,多形成双晶,三连晶的早世代的富 Al 石榴子石;至中—晚期,流体演化为相对开放、高水岩比值,弱酸性中性、氧逸度相对早期更高的体系,多形成渗滤交代作用占主导的富

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

铁晚世代石榴子石。

5.3 对成矿的启示

前人研究认为,矿区新生代花岗质侵入体(34.9～34.7 Ma)经历部分熔融并混入俯冲流体(熔体)交代的幔源组分,因此初始岩浆趋于硫不饱和,具有高氧逸度的特征(郭晓东等,2012; Guo Hu et al.,2020;范佳等,2022),而矽卡岩早阶段继承了高氧逸度含 Cu 岩浆流体的特征,使 Cu 无法沉淀而富集于岩浆热液中,有利于成矿流体将成矿元素由深部带入浅部,为后期矿化提供了可能。另一方面,石榴子石是干矽卡岩阶段典型特征矿物,它的形成可以促进岩石裂隙发育,为成矿流体运移提供通道(图 5d,h),并为后期硫化物沉淀提供容矿空间(应立娟等,2012)。综上所述,在矽卡岩化过程中,成矿流体的氧逸度、温度都呈现降低趋势,流体 pH 逐渐由酸性向弱酸性—中性演化,这一过程可能是触发马厂箐矿床矽卡岩型矿化铜钼硫化物沉淀的主要机制。

6 结论

(1) 马厂箐矽卡岩型矿化两期石榴子石(Grt I 和 Grt II)H-O 同位素组成结果显示,成矿流体早期受岩浆去气作用,表明在进矽卡岩阶段流体以岩浆热液为主,在退矽卡岩阶段,成矿流体与大气降水发生混合。

(2)进矽卡岩化阶段早期的流体为酸性、氧逸度较高的体系,热液扩散交代作用占主导,多形成双晶、三连晶的早世代的富铝石榴子石;至中—晚期,流体演化为相对开放、高水岩比值、弱酸性—中性、氧逸度相对早期更高的体系,多形成渗滤交代作用占主导的富铁晚世代石榴子石。

(3)在矽卡岩化过程中,成矿流体的氧逸度、温度整体呈现降低趋势,流体 pH 逐渐由酸性向弱酸性—中性演化,这一过程可能是触发马厂箐矿床矽卡岩型矿化铜钼硫化物沉淀的主要机制。

附件:本文附件(附表 1～3)详见 http://www.geojournals.cn/dzxb/dzxb/article/abstract/202304097?st=article_issue。

References

Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. Chemical Geology, 93(3-4): 219～230.

Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. Contrib. Journalof Mineralogical and Petrological Sciences, 123: 323～333.

Bau M, Dulski P. 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. Earth and Planetary Science Letters 143, 245～255.

Bau M, Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. Chemical Geology, 155, 77～90.

Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Ye Zaojun, Shao Shuxun. 1999. A study on the relationship between A-type granites and copper mineralization—taking Machangqing copper mine as an example. Science in China (Series D: Earth Science), (6): 489～495(in Chinese).

Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, Wu Kaixing, Su Wenchao, Zhan Xinzhi. 2005. Geochemical characteristics of the Yao′an and Machangqing alkaline-rich intrusions. Acta Petrologica Sinica, 21(1): 113～124(in Chinese with English abstract).

Bian Xiaolong, Zhang Jing, Wang Jialin. 2019. *In situ* analysis of garnets from the Hongshan skarn copper deposit in Northwest Yunnan Province and its geological implications. Acta Petrologica Sinica, 35(5): 1463～1477(in Chinese with English abstract).

Calagari A A, Hosseinzadeh G. 2006. The mineralogy of copper-bearing skarn to the east of the Sungun-Chay river, East-Azarbaidjan, Iran. Journal of Asian Earth Sciences, 28(4-6): 423～438.

Chen Lu, Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Zong Keqing, Chen Haihong. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. Chemical Geology, 284(3-4): 283～295.

Clayton R N, Mayeda T K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochimicaet Cosmochimica Acta, 27(1): 43～52.

Coleman M L, Shepherd T J, Durham J J, Rouse J E, Moore G R. 1982. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Analytical Chemistry, 54: 993～995.

Einaudi M T, Burt D M. 1982. Introduction: terminology, classification, and composition of skarn deposits. Economic Geology, 77 (4), 745～754.

Fan Jia, Guo hu, Lai Yong, Lu Xin. 2021. Study on the metallogenic mechanisms of Jiudingshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(6): 1049～1073.

Franchini M B, Meinert L D, Montenegro T F. 2000. Skarnsrelated to porphyry-style mineralization at Caicayen Hill, Neuquen, Argentina: Composition and evolution of hydrothermal fluids. Economic Geology, 95(6): 1197～1213.

Fu Yu, Sun Xiaoming, Li Dengfeng, Lin Hai. 2018. U-Pb geochronology and geochemistry of U-rich garnet from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in SW China: Constraints on skarn mineralization process. Minerals, 8(4): 128.

Gaspar M, Knaack C, Meinert LD, Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(1): 185～205.

Gevedon M, Semen S, Barnes J D, Lackey J S, Stockli D F. 2018. Unraveling histories of hydrothermal systems via U-Pb laser ablation dating of skarn garnet. Earth and Planetary Science Letters, 498: 237～246.

Guo Hu, Lai Yong, Zhou Yitao, Lv Xin. 2020. The role of magma sources, oxygen fugacity, and fractionation in determining the Jiudingshan porphyry-skarn Cu-Mo deposit in western Yunnan, China. Geological Journal, 55(12): 7892～7915.

Guo Xiaodong. 2009. The Machangqing Porphyry Cu-Mo-Au Deposit in Yunnan Province: Magmatism and Mineralization. China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese with English abstract).

Guo Xiaodong, Wang Zhihua, Chen Xiang, Wang Xin, Wang

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Shuxian. 2009. Machangqing porphyry type Cu-Mo-Au deposit, Yunnan Province: Geological characteristics and its genesis. Acta Geologica Sinica, 83: 1901～1914 (in Chinese with English abstract).

Guo Xiaodong, Niu Cuiyi, Wang Zhihua, Wang Liang, Xia Rui. 2012. Metallogenic system of Machangqing Cu-Mo-Au polymetallic ore concentration area in Yunnan Province. Mineral Deposits, 31(3): 615～628 (in Chinese with English abstract).

He Ge, Gu Xuexiang, Wang Xinli, Zhou Chao, Liu Ruiping. 2016. Fluid inclusions and H-O isotopes of the Halegati Fe-Cu deposit in the West Tianshan Xinjiang: Implications for ore genesis. Acta Petrologica Sinica, 32(6): 1795～1808 (in Chinese with English abstract).

He Wenyan, Mo Xuanxue, Yu Xuehui, Li Yong, Huang Xingkai, He Zhonghua. 2011. Geochronological study of magmatic intrusions and mineralization of Machangqing porphyry Cu Mo Au deposit, Westem Yunnan Province. Earth Science Frontiers, 18(1): 207～215(in Chinese with English abstract).

He Wenyan, Mo Xuanxue, He Zhonghua, White N C, Chen Jinbiao, Yang Kaihui, Wang Rui, Yu Xuehui, Dong Guochen, Huang Xiongfei. 2015. The geology and mineralogy of the Beiya skarn gold deposit in Yunnan, southwest China. Economic Geology, 110(6): 1625～1641.

He Wenyan, Mo Xuanxue, Yang Liqiang, Xing Yanlu, Dong Guochen, Yang Zhen, Gao Xue, Bao Xinshang. 2016. Origin of the Eocene porphyries and mafic microgranular enclaves from the Beiya porphyry Au polymetallic deposit, western Yunnan, China: Implications for magma mixing/mingling and mineralization. Gondwana Research, 40: 230～248.

Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. Nature, 370(6490): 519～527.

Hou Zengqian, Zhong Dalai, Deng Wanming. 2004. A tectonic model for porphyry copper-molybdenum-gold metallogenic belts on the eastern margin of the Qinghai-Tibet Plateau. Geology of China, 31(1): 1～14(in Chinese with English abstract).

Hou Zengqian, Zeng Pusheng, Gao Yongfeng, Du Andao, Fu Deming. 2006. Himalayan Cu-Mo-Au mineralization in the eastern Indo-Asian collision zone: Constraints from Re-Os dating of molybdenite. Miner Deposita, 41: 33～45.

Hou Zengqian, Mo Xuanxue, Yang Zhiming, Wang Anjian, Pan Guitang, Qu Xiaoming, Nie Fengjun. 2006. Mineralization of the collisional orogenic belt in the Qinghai-Tibet Plateau: Tectonic setting, temporal and spatial distribution and main types. Geology of China, 2: 340～351 (In Chinese).

Hou Zengqian, Yang Zhiming. 2009. Porphyry deposits in continental settings of China: Geological characteristics, magmatic-hydrothermal system, and metallogenic model. Acta Geologica Sinica, 83(12): 1779～1817 (in Chinese with English abstract).

Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Turner G, Burnard P G. 1997. He-Ar isotopic system of pyrite fluid inclusions in Machangqing copper deposit. Science in China (Series D: Earth Science), (6): 503～508 (in Chinese).

Jamtveit B, Hervig R L. 1994. Constraintson transport and kinetios in hydrothermal systems from zoned garnet crystals Science, 263: 505508.

Jamtveit B, Wogelius R A, Fraser D G. 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. Geology, 21: 113～116.

Jiang Hua, Zou Guofu, He Xiaonan. 2013. Magma intrusion times and mineralization of Jiudingshan copper-molybdenum polymetallic deposit. Metal Mine, (4): 97～100＋105 (in Chinese with English abstract).

Jiang Xiaojia, Chen Xin, Zheng Youye, Gao Shunbao, Zhang Zhaolu, Zhang Yongchao, Zhang Shuzhi. 2020. Decoding the oxygen fugacity of ore-forming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet. Ore Geology Reviews, 126: 103770.

Li Dengfeng, Tan Chuyan, Miao Fengyu, Liu Qiaofen, Zhang Yu, Sun Xiaoming. 2019. Initiation of Zn-Pb mineralization in the Pingbao Pb-Zn skarn district, South China: Constraints from U-Pb dating of grossular-rich garnet. Ore Geology Reviews. 107, 587～599.

Li Yue, Yuan Feng, Jowitt S M, Li Xiangling, Deng Yufeng, Li Xiaohui, Zhou Taofa. 2021. Garnet major and trace element evidence of the alteration and mineralizing processes associated with genesis of the Qiaomaishan skarn deposit, Xuancheng ore district, eastern China. Ore Geology Reviews, 137: 104304.

Li Yongsheng, Zhang Banglu, Gong Fanying, Du Zezhong, Zhen Shimin. 2021. Genesis of the giant Kangjiawan lead-zinc ore deposit in Hunan Province: Evidences from fluid inclusion, H-O and S isotope.Acta Petrologica Sinica, 37(6): 1847～1866(in Chinese with English abstract).

Liang Wei. 2019. Characteristics of ore-forming fluids in Himalayan Au-Sb-Pb-Zn polymetallic belt: Constraints from H-O isotopes. Earth Science, 44(7): 2308～2321(in Chinese with English abstract).

Lichtenstein U, Hoernes S. 1992. Oxygen isotope fractionation between grossular-spessartine garnet and water: An experimental investigation. European Journal of Mineralogy, 4(2): 239～249.

Lin Wenwei, Zhao Yiming, Jiang Chongjun. 1990. Characteristics of symbiotic clinopyroxene-garnetite in skarn deposits and their geological significance. Geology of Mineral Deposits, 9(3): 195～207 (in Chinese).

Liu Lijie, Zhou Taofa, Zhang Dayu, Liu Guangxian, Zhao Zhichong, Sun Jiuda, White N C. 2021. Major and trace elements analyses of garnet from the Haobugao Zn-Fe-Sn polymetallic deposit, Northeast China: implications for skarn formation and hydrothermal fluid evolution. Ore Geology Reviews, 8: 104337.

Liu Qiaofen, Sun Xiaoming, Li Dengfeng, Fu Yu, Yang Tianjian, Liu Zhangrong, Yin Rong, Tong Zida. 2020. Geochronology and fluid evolution of the Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit, western Yunnan, SW China. Ore Geology Reviews, 127: 103828.

Liu Xiaoming, Gao Shan, Yuan Honglin, Hattendorf B, Gunther D, Chen Liang, Hu Shenghong. 2002. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193nm LA-CPMS. Aca Petrologica Sinica, 18(3): 408～418 (in Chinese with English abstract).

Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Günther D, Xu Juan, Gao Changgui, Chen Haihong. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. Chemical Geology, 257(1-2): 34～43

Liu Yingchao, Yang Zhusen, Tian Shihong. 2013. Metallogeny of Jilong sediment-hosted vein type Cu deposit in the central part of the Sanjiang belt. Acta Petrologica Sinica, 29(11): 3852～3870 (in Chinese with English abstract).

Lu Yongjun, Kerrich R, Kemp A I S, McCuaig T C, Hou Zengqian, Hart C J R, Li Zhengxiang, Cawood P A, Bagas L, Yang Zhiming, Cliff J, Belousova E A, Jourdan F, Evans N J. 2013. Intracontinental Eocene-Oligocene porphyry Cu mineral systems of Yunnan, Western Yangtze Craton, China: compositional characteristics, sources, and implications for continental collision metallogeny. Economic Geology. 108: 1541～1576.

Lu Yuanfa. 2004. GeoKit: A package of geochemical tools constructed with VBA. Geochemistry, (5): 459～464 (in Chinese).

Ma Wang, Liu Yingchao, Yang Zhusen, Li Zhenqing, Zhao Xiaoyan, Yue Longlong, 2019. Characteristics of ore-forming fluids of Lietinggang-Leqingla Pb-Zn-Fe-Cu Mo polymetallic deposit in tibetan: Evidence from fluid inclusions and stable isotope compositions. Earth Science, 44(6): 1957～1973(in Chinese with English abstract).

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Mao Jingwen. 2015. On some problems remained for the study of mineral deposits-reply to Prof. Huang Dianhao. Geological Review, 61(5): 1001～1006(in Chinese with English abstract).

McIntire W L. 1963. Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology. Geochim. Cosmochim Acta, 27: 1209～1264.

Meinert L D. 1982. Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico. Economic Geology, 77: 919～949.

Meinert L D. 1992. Skarns and skarn deposits. Geoscience Canada, 19(4): 145～162.

Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. Econ. Geol. 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, 299～336.

Ortoleva P, Merino E, Moore C, Chadam J. 1987. Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach. American Journal of Roentgenology, 287(10): 979～1007.

Park C Y, Song Y G, Kang I M, Shim J, Chung D, Park C S. 2017. Metasomatic changes during periodic fluid flux recorded in grandite garnet from the weondong W-skarn deposit, South Korea. Chemical Geology, 451: 135～153.

Peng Huijuan, Li Hongying, Pei Rongfu, Zhang Changqing, Zhou Yunman, Tian Guang, Li Jianxin, Long Fei. 2014. Mineralogical characteristics and metallogeny of the Hongniu-Hongshan copper deposit in Zhongdian area, Yunnan Province, China. Acta Petrologica Sinica, 30(1): 237～256 (in Chinese with English abstract).

Shmulovich K I, Landwehr D, Simon K, Heinrich W. 1999. Stable isotope fractionation between liquid and vapour in water-salt systems up to 600℃. Chemical Geology, 157(3): 343～354.

Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, Long J, Williams C T. 2004. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinnan Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. Journal of Petrology, 45(3): 457～484.

Sun Nuo. 2015. The metallogenic model of the typical deposits in Jinsha River-Ailaoshan alkali-rich porphyry belt. Doctoral thesis of China University of Geosciences.

Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. Geological Society London Special Publications, 42(1): 313～345.

Sun Zhiyuan, Wang Jingbin, Wang Yuwang, Long Lingli. 2021. Multigeneration garnets record the fluid evolution of volcanic-hosted skarn iron deposit: Study of the Yamansu deposit, NW China. Ore Geology Reviews, 132(3): 104004.

Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. Earth and Planetary Science Letters, 67(1): 70～78.

Taylor B E, Eichelberger J C, Westrich H R. 1983. Hydrogen isotopic evidence of rhyolitic magma degassing during shallow intrusion and eruption. Nature, 306(5943): 541～545.

Taylor H. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Economic Geology, 69(6): 843～883.

Uwe L, Stephan H. 1992. Oxygen isotope fractionation between grossular-spessartine garnet and water: An experimental investigation. European Journal of Mineralogy.

Wang Denghong, Qu Wenjun, Li Zhiwei, Ying Hanlong, Chen Yuchuan. 2004. Metallogenic concentration of porphyry copper-molybdenum deposits in the Jinshajiang-Honghe metallogenic belt: Re-Os isotopic dating. Science in China (Series D), 34(4): 345～349 (in Chinese).

Wang Wei, Wang Minfang, Liu Kun, Guo Xiaonan. 2016. The current status and prospects of the study of garnet in skarn for hydrothermal fluid evolution tracing and mineralization zoning. Acta Petrologica et Mineralogica, 35(1): 147～161 (in Chinese with English abstract).

Wang Xiaofeng, Metcalfe I, Jian Ping, He Longqing, Wang Chuanshan. 2000. The Jinshajiang-Ailaoshan suture zone, China: Tectonostratigraphy, age and evolution. Journal of Asian Earth Sciences, 18: 675～690.

Wang Xiaoyi, Zhang Jing, Bian Xiaolong, Tong Zida, Li Dengfeng. 2022. LA-ICP-MS *in-situ* U-Pb dating and composition analyzing on the garnets from Machangqing Cu-Mo deposit in Yunnan Province. Acta Petrologica Sinica, 38(1): 124～142 (in Chinese with English abstract).

Wang Yichuan, Duan Dengfei. 2021. REE distribution character in skarn garnet and its geological implication. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 57(3): 446～458 (in Chinese with English abstract).

Wang Zhihua, Pan Aijun, Guo Xiaodong, Ge Liangsheng, Xu Tao, Fan Junjie. 2010. Geologic, geochemistry characteristics and ore-forming mechanism of Machangqing polymetallic deposit, Yunnan Province. Geochemica, 39(6): 553～565 (in Chinese with English abstract).

Wang Zhihua, Ge Liangsheng, Guo Xiaodong, Wang Liang, Yuan Shisong, Yang Liqiang. 2012. Epithermal-porphyry Cu-Mo-Au ploymetal metallogenic system in Machangqing ore field, Yunnan. Acta Petrologica Sinica, 28(5): 1425～1437 (in Chinese with English abstract).

Xiao Xin, Zhou Taofa, White N C, Zhang Lejun, Fan Yu, Wang Fangyue, Chen Xuefeng. 2018. The formation and trace elements of garnet in the skarn zone from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, Tongling ore district, Anhui Province, Eastern China. Lithos, 302-303: 467～479.

Xie Shixiong, Yang Liqiang, He Wenyan, Gao Xue. 2022. Garnet trace element geochemistry of Yangla Cu deposit in NW Yunnan, China: Implications for multistage ore-fluid activities in skarn system. Ore Geology Reviews, 141: 104662.

Xu Jing, Ciobanu C L, Cook N J, Zheng Youye, Sun Xiang, Wade B P. 2016. Skarn formation and trace elements in garnet and associated minerals from Zhibula copper deposit, Gangdese belt, southern Tibet. Lithos, 262: 213～231.

Xu Xingwang, Cai Xinping, Xiao Qibing, Peter S G. 2007. Porphyry Cu-Au and associated polymetallic Fe-Cu-Au deposits in the Beiya area, western Yunnan Province, South China. Ore Geology Reviews, 31(1): 224～246.

Yang Yulong, Ni Per, Wang Qiang, Wang Jiayue, Zhang Xianliang. 2020. *In situ* LA-ICP-MS study of garnets in the Makeng Fe skarn deposit, eastern China: Fluctuating fluid flow, ore-forming conditions and implication for mineral exploration. Ore Geology Reviews, 126, 103725.

Yardley B W D, Rochelle C A, Barnicoat A C, Lloyd G E. 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: An indicator of infiltration metasomatism. Mineralogical Magazine, 55: 357～365.

Ying Lijuan, Tang Juxing, Wang Denghong, et al. 2012. Features of garnet in the Jiama super-large Cu polymetallic deposit and its genetic significance. Acta Geologica Sinica, 86(11): 1735～1747(in Chinese with English abstract).

Zaw K. 2000. Formation of Magnetite-Scheelite Skarn Mineralization at Kara, northwestern Tasmania: Evidence from Mineral Chemistry and Stable Isotopes. Economic Geology, 95(6): 1215～1230.

Zeng Pusheng, Mo Xuanxue, Yu Xuehui. 2002. Nd, Sr and Pb isotopic characteristics of the alkaline-rich porphyries in western Yunnan and its compression strike-slip setting. Acta Petrologica et Mineralogica, (3): 231～241 (in Chinese with English abstract).

Zeng Pusheng, Hou Zengqian, Gao Yongfeng, Du Andao. 2006. The Himalayan Cu-Mo-Au mineralization in the eastern Indo-Asian collision zone: Constraints from Re-Os dating of molybdenite. Geological Review. 52(1): 72～84 (in Chinese with English abstract).

Zhang Dehui, Zhang Wenhuai, Xu Guojian. 2004. Theore fluid geochemistry of f-rich silicate melt-hydrous fluid system and its metallogeny the current status and problems. Earth Science

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Frontiers, (2): 479～490 (in Chinese with English abstract).
Zhang Longsheng, Peng Jiantang, Lin Fangmei. 2020. Mineralogical, geochemical characteristics and formation mechanism of skarn minerals in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan. Geological Review, 66(1): 113～139 (in Chinese with English abstract).
Zhang Yu, Shao Yongjun, Zhang Rongqing, Li Dengfeng, Liu Zhongfa, Chen Huayong. 2018. Dating ore deposit using garnet U-Pb geochronology: Example from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit. Eastern China. Minerals. 8(1): 31.
Zhang Zhun, Huang Zhilong, Xu Cheng. 2002. Sulfur isotope geochemistry of Yao'an gold deposit. Mineral Deposits, 21(S1): 1102～1105(in Chinese with English abstract).
Zhao Bin, Li Tongjin, Li Zhaoping. 1983. Experimental study of physico-chemical conditions of the formation of skarns. Geochimica, 12(3): 256～267 (in Chinese with English abstract).
Zhao Bo, Zhang Dehui, Zhang Rongzhen, Shi Chenglong. 2015. The progress of geochemical properties and metallogenic effect of F-rich silicate melt-solution fluid system. Chinese Journal of Geology, 50(1): 222～240 (in Chinese with English abstract).
Tian Zhendong, Leng Chengbiao, Zhang Xingchun, Zafar T, Zhang Lejun, Hong Wei, Lai C K. 2019. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China. Ore Geology Reviews, 112: 1～22.
Zhao Lianjie, Zhang Yu, Shao Yongjun, Li Hongbin, Shah S A, Zhou Weijian. 2021. Using garnet geochemistry discriminating different skarn mineralization systems: Perspective from huangshaping W-Mo-Sn-Cu polymetallic deposit, south china. Ore Geology Reviews, 138: 104412.
Zhao Yiming, Lin Wenwei. 2012. Skarn Deposits in China. Beijing: Geological Press (in Chinese with English abstract).
Zhong Shihua, Feng Chengyou, Ren Yaqiong, Li Daxin, Zhao Yiming. 2017. Characteristics and sources of ore-forming fluid from Weixi ore block of Weibao skarn Cu-Pb-Zn deposit, Xinjiang. Mineral Deposits, 36(2): 18 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 吴开兴, 苏文超, 战新志. 2005. 姚安和马厂箐富碱侵入岩体的地球化学特征.岩石学报, 21(1): 113～124.
毕献武, 胡瑞忠, 叶造军, 邵树勋. 1999. A 型花岗岩类与铜成矿关系研究——以马厂箐铜矿为例. 中国科学(D 辑:地球科学), (6): 489～495.
边晓龙, 张静, 王佳琳. 2019. 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. 岩石学报, 35(5): 1463～1477.
范佳, 郭虎, 赖勇, 吕鑫. 2021. 云南九顶山斑岩-矽卡岩型铜钼矿床成矿机制研究. 岩石矿物学杂志, 40(6): 1049～1073.
郭晓东. 2009. 云南省马厂箐斑岩型铜钼金矿床岩浆作用及矿床成因. 中国地质大学(北京)博士学位论文.
郭晓东, 牛翠祎, 王治华, 王梁, 夏锐. 2012. 云南省马厂箐 Cu-Mo-Au 多金属矿集区成矿系统. 矿床地质, 31(3): 615～628.
何格, 顾雪祥, 王新利, 周超, 刘瑞萍. 2016. 新疆西天山哈勒尕提铁铜矿床流体包裹体和氢氧同位素特征及其成矿意义. 岩石学报, 32(6): 1795～1808.
和文言, 莫宣学, 喻学惠, 李勇, 黄行凯, 和中华. 2011. 滇西马厂箐斑岩型铜钼(金)矿床成岩成矿时代研究. 地学前缘, 18(1): 207～215.
侯增谦, 钟大赉, 邓万明. 2004. 青藏高原东缘斑岩铜钼金成矿带的构造模式. 中国地质, 31(1): 1～14.
侯增谦, 莫宣学, 杨志明, 王安建, 潘桂棠, 曲晓明, 聂凤军. 2006. 青藏高原碰撞造山带成矿作用:构造背景、时空分布和主要类型. 中国地质, 2: 340～351.
侯增谦, 杨志明. 2009. 中国大陆环境斑岩型矿床:基本地质特征、岩浆热液系统和成矿概念模型.地质学报, 83(12): 1779～1817.
胡瑞忠, 毕献武, Turner G, Burnard P G. 1997. 马厂箐铜矿床黄铁矿流体包裹体 He-Ar 同位素体系. 中国科学(D 辑:地球科学), (6): 503～508.
姜华, 邹国富, 和晓南. 2013. 九顶山铜钼多金属矿区岩浆侵入期次和成矿作用. 金属矿山, (4): 97～100+105.
李永胜, 张帮禄, 公凡影, 杜泽忠, 甄世民. 2021. 湖南康家湾大型隐伏铅锌矿床成因探讨:流体包裹体、氢氧同位素及硫同位素证据. 岩石学报, 37(6): 1847～1866.
梁维. 2019. 特提斯喜马拉雅金锑铅锌多金属成矿带成矿流体特征:来自 H-O 同位素的约束. 地球科学, 44(7): 2308～2321.
林文蔚, 赵一鸣, 蒋崇俊. 1990. 矽卡岩矿床中共生单斜辉石—石榴子石特征及其地质意义. 矿床地质, 9(3):195～207.
刘英超, 杨竹森, 田世洪. 2013. 三江中段青海玉树吉龙沉积岩容矿脉状铜矿成矿作用研究. 岩石学报, (11): 19.
柳小明, 高山, 袁洪林, Hattendorf B, Gunther D, 陈亮, 胡圣红. 2002. 193nm LA-ICPMS 对国际地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析. 岩石学报, 18(3): 408～418.
路远发. 2004. GeoKit:一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包. 地球化学, (5): 459～464.
马旺, 刘英超, 杨竹森, 李振清, 赵晓燕, 岳龙龙. 2019. 西藏列廷冈-勒青拉铅锌铁铜钼矿床成矿流体特征:来自流体包裹体及碳氢氧同位素的证据.地球科学, 44(6): 1957～1973.
毛景文. 2015. 浅谈矿床学研究中的一些问题——答黄典豪研究员. 地质论评, 61(5): 1001～1006.
彭惠娟, 李洪英, 裴荣富, 张长青, 周云满, 田广, 李建新, 龙飞. 2014. 云南中甸红牛-红山矽卡岩型铜矿床矿物学特征与成矿作用. 岩石学报, 30(1): 237～256.
孙诺. 2015. 金沙江-哀牢山富碱斑岩成矿带典型矿床成矿模式. 中国地质大学(北京)博士学位论文.
王登红, 屈文俊, 李志伟制, 应汉龙, 陈毓川. 2004. 金沙江-红河成矿带斑岩铜钼矿的成矿集中期:Re-Os 同位素定年. 中国科学(D 辑), 34(4): 345～349.
王伟, 王敏芳, 刘坤, 郭晓南. 2016. 矽卡岩中石榴子石在示踪热液流体演化和矿化分带中的研究现状及其展望. 岩石矿物学杂志, 35(1): 147～161.
王潇逸, 张静, 边晓龙, 佟子达, 李登峰. 2022. 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. 岩石学报, 38(1): 124～142.
王一川, 段登飞. 2021. 矽卡岩中石榴子石的稀土配分特征及其成因指示, 北京大学学报(自然科学版), 57(3): 446～458.
王治华, 潘爱军, 郭晓东, 葛良胜, 徐涛, 范俊杰. 2010. 云南马厂箐多金属矿床地质地球化学特征及成矿机制探讨. 地球化学, 39(6): 553～565.
王治华, 葛良胜, 郭晓东, 王梁, 袁士松, 杨立强. 2012. 云南马厂箐矿田浅成低温热液-斑岩型 Cu-Mo-Au 多金属成矿系统. 岩石学报, 28(5): 1425～1437.
应立娟, 唐菊兴, 王登红, 王崴平. 2012.西藏甲玛超大型铜矿石榴石特征及成因意义.地质学报, 86(11): 1735～1747.
曾普胜, 莫宣学, 喻学惠. 2002. 滇西富碱斑岩带的 Nd、Sr、Pb 同位素特征及其挤压走滑背景. 岩石矿物学杂志, (3): 231～241.
曾普胜, 侯增谦, 高永峰, 杜安道. 2006. 印度-亚洲碰撞带东段喜马拉雅期铜-钼-金矿床 Re-Os 年龄及成矿作用. 地质论评, 52(1): 72～84.
张德会, 张文淮, 许国建. 2004. 富 F 熔体溶液体系流体地球化学及其成矿效应——研究现状及存在问题.地学前缘, (2): 479～490.
张龙升, 彭建堂, 林芳梅. 2020. 湘西大溶溪钨矿床矽卡岩矿物的矿物学、地球化学特征及其形成机制. 地质论评, 66(1): 113～139.
张准, 黄智龙, 许成. 2002. 云南姚安金矿床硫同位素地球化学. 矿床地质, 21(S1): 1102～1105.
赵博, 张德会, 张荣臻, 石成龙. 2015.富 F 熔体-溶液流体体系的地球化学性状及成矿效应研究进展.地质科学, 50(1): 222～240.
赵斌, 李统锦, 李昭平. 1983. 夕卡岩形成的物理化学条件实验研究.地球化学, 12(3): 256～257.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

赵一鸣，林文蔚. 2012. 中国矽卡岩矿床. 北京：地质出版社.
钟世华，丰成友，任雅琼，李大新，赵一鸣. 2017. 新疆维宝矽卡岩铜铅锌矿床维西矿段成矿流体性质和来源. 矿床地质，36(2)，18.

Origin and evolution of ore-forming fluids of the Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit in western Yunnan: Constraints from the *in-situ* trace elements and H-O isotopic composition of garnet

JI Yanbing[1,2)], DU Lijuan*[1,2,3)], CHEN Jun[1,2)], HUANG Zhilong[3)], LI Bo[4)], LI Xinzheng[1,2)], LIU Linlin[1,2)], YANG Zaifeng[1,2)]

1) *College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou* 550025, *China*;
2) *Key Laboratory of Karst Georesources and Environment, Guizhou University, Ministry of Education, Guiyang, Guizhou* 550025, *China*;
3) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou* 550002, *China*;
4) *Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan* 650093, *China*
* *Corresponding author*: *ljdu@gzu.edu.cn*

Abstract

The Machangqing Cu-Mo deposit, located in the Sanjiang Tethyan metallogenic belt, is a polymetallic deposit related to the intrusion of alkaline porphyry in the Himalayan period. Previous studies have shown that the Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit was formed in a porphyry-skarn metallogenic system. However, due to the lack of systematic mineralogical research, a mineralization process and metallogenic effects of skarn are still unclear, limiting a comprehensive understanding of the mineralization process of this deposit. Herein, this paper considers garnet in skarn mineralization in Machangqing deposit as the research object, and uses H-O isotope, electron probe (EPMA) and LA-ICP-MS in-situ microregion technology to carry out isotope and composition analysis to define the source of ore-forming fluids and invert the evolution process of ore-forming fluids. The garnets can be divided into early euhedral garnets (Grt I) and late anhedral type (Grt II). The Grt I, coexisting with the pyroxene, pyrite and chalcopyrite, belongs to the grossular-andradite garnet solid solution ($And_{49.37\sim99.58}$ $Gro_{0\sim49.79}$). The Grt II has elevated Fe compared to Grt I, and mainly consists of andradite ($And_{67.5\sim99.85}$ $Gro_{0\sim31.84}$). Both the types of garnets are enriched in Th, U, LREEs and Nd, depleted in Ba, Sr, Hf and Nb. Based on the chemical compositions of garnet, the Grt I may have formed under mildly acidic, oxidized and low W/R conditions, whereas the Grt II may have formed under acidic, oxidation, and high W/R conditions. In addition, the $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ values and $\delta^{18}O_{fluid}$ values of these garnets range from −122.6‰ to −98.6‰ and 5.95‰ to 8.25‰, respectively, implying that the hydrothermal ore-forming fluid originated from magma-derived fluid. A comprehensive consideration of data indicated that the oxygen fugacity and temperature of the ore-forming fluid presented a decreasing trend during the skarn mineralization process, and the pH of the fluid gradually changes from acid to weak acid neutral. This process may have been the main mechanism to trigger the precipitation of skarn type mineralized copper molybdenum sulfide in the Machangqing deposit.

Key words: garnet; H-O isotopes; trace elements; ore-forming fluids; Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net