

云南中甸红牛-红山大型夕卡岩铜矿床石榴子石 U-Pb 年代学、元素地球化学及地质意义

毛金伟^{1,2} 冷成彪^{1,2*} 赵严^{1,2} 李凯旋^{1,2} 陈涛亮^{1,2} 梁丰^{1,2} 高粉粉^{1,2} 张兴春³

1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室 南昌 330013; 2. 东华理工大学 地球科学学院 南昌 330013;
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 贵阳 550081

摘要: 为厘定云南中甸红牛-红山大型夕卡岩铜矿床赋存矿体的夕卡岩的形成年龄, 对矿区产出的石榴子石开展了 U-Pb 定年, 并结合石榴子石的元素地球化学特征探讨矿床成因。结果显示, 矿区不同矿段(红牛、红山)均发育早(Gr_t I)、晚(Gr_t II)两个世代的石榴子石, 其成分均为钙铝-钙铁榴石固溶体(红牛为 And_{27.02-62.53} Gro_{36.74-71.64}, 红山为 And_{42.51-99.94} Gro_{0.00-56.37})。不同矿段、不同世代石榴子石的稀土元素配分模式特征迥异, 表现为左倾型、负 Eu 异常和右倾型、正 Eu 异常两种配分模式; 两个矿段石榴子石的稀土总含量相差较大(红牛为 $5.29 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$, 红山为 $19.8 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$)。研究表明, 石榴子石的稀土配分模式主要受钙铝榴石-钙铁榴石端元组分控制; 更高的稀土元素含量可能与富氯流体的加入及流体运移距离较短有关。红牛-红山矿床石榴子石 U-Pb 年龄为 (79.7 ± 3.4) Ma, 代表了夕卡岩化的形成年龄, 指示该矿床形成于晚白垩世。

关键词: 石榴子石; 原位元素组成; U-Pb 定年; 夕卡岩铜矿床; 红牛-红山矿床; 云南中甸

中图分类号: P588.31⁺2 文章编号: 1007-2802(2023)06-1329-15 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.058

The U-Pb chronology, element geochemistry and geological significance of garnets from the Hongniu-Hongshan large skarn copper deposit, Zhongdian, Yunnan, China

MAO Jin-wei^{1,2} LENG Cheng-biao^{1,2*} ZHAO Yan^{1,2} LI Kai-xuan^{1,2} CHEN Tao-liang^{1,2},
LIANG Feng^{1,2} GAO Fen-fen^{1,2} ZHANG Xing-chun³

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

2. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

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

Abstract: In order to determine the formation age of skarn in the Hongniu-Hongshan large skarn copper deposit in the Zhongdian area, Yunnan Province, the U-Pb dating of garnets from the deposit has been carried out and the genesis of the deposit has been discussed in combination with the elemental geochemical significances of the garnets. The results show that two generations of garnets [the early one (Gr_t I) and the late one (Gr_t II)] were developed in different oreblocks (the Hongniu and Hongshan oreblocks) in the deposit, with their components of the grossularite-andradite solid solution (And_{27.02-62.53} Gro_{36.74-71.64} at Hongniu, And_{42.51-99.94} Gro_{0.00-56.37} at Hongshan). The distribution patterns of rare earth elements in various generations of garnets from different oreblocks are quite different, manifested as two types of distribution patterns including the left-declined pattern with negative Eu anomaly and right-declined one with positive Eu anomaly; There are significant differences among the total REE contents of garnets from two oreblocks ($5.29 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$ at Hongniu, $19.8 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$ at Hongshan). The results show that the REE distribution patterns of garnets were mainly controlled by the end components of the grossularite-andradite; The relatively high contents of REE may be related to the addition of chlorine-rich fluids and the relatively short distance of fluid migration. The U-Pb age of the garnet from the Hongniu-Hongshan deposit is (79.7 ± 3.4) Ma, representing the age of skarnization and indicating that the deposit was

收稿编号: 2023-067 2023-3-27 收到 2023-5-2 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(92062101, 42102098); 第二次青藏高原综合科学考察研究项目(2021QZKK0301)

第一作者简介: 毛金伟(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床学。E-mail: 3356297921@qq.com.

* 通信作者简介: 冷成彪(1982—), 男, 教授, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: lcb8207@163.com.

formed in the Late Cretaceous period.

Key words: garnet; in situ element composition; U-Pb dating; skarn copper deposit; Hongniu-Hongshan; Zhongdian, Yunnan

0 引言

石榴子石是夕卡岩矿床中常见的矿物 (Meinert, 1992; Peng et al., 2015; Baghban et al., 2016), 其化学式为 $X_3Y_2[SiO_4]_3$, 其中 X 位置为二价阳离子 (如 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 等), Y 位置为三价阳离子 (Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)。夕卡岩矿床中的石榴子石记录了流体-围岩相互作用的信息, 对揭示流体成岩成矿的物理化学条件有重要作用 (Jamtveit et al., 1993; Gaspar et al., 2008; Zhai et al., 2014; Zhang et al., 2017; Tian et al., 2021), 同时石榴子石具有较高的 U-Pb 同位素封闭温度 (Mezger et al., 1989; 刘益等, 2021)。近年来, 由于激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 分析技术的快速发展 (Tang et al., 2021), 使得石榴子石 U-Pb 定年成为精确厘定夕卡岩化年龄的重要方法 (Deng et al., 2017; Duan et al., 2020)。

红牛-红山夕卡岩型铜矿床位于滇西北中甸岛弧, 是西南三江地区规模最大的夕卡岩型矿床之一。近十年来, 前人采用锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 同位素方法, 对该矿床开展了大量的同位素定年工作 (李文昌等, 2011; 王新松等, 2011; 黄肖潇等, 2012; 孟健寅等, 2013; Wang et al., 2014; Peng et al., 2014; Zu et al., 2015), 明确了该矿床形成于晚白垩世 (81~75 Ma)。然而, 由于矿体远离岩体且主要赋存在似层状-层状夕卡岩或围岩地层中 (如红牛矿段), 而夕卡岩化的形成时代却鲜有精确的年代学约束, 进而制约了区域找矿勘查工作的开展。

为此, 本文以红牛-红山矿床产出的石榴子石为研究对象, 采用电子探针 (EPMA) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) 对其进行 U-Pb 年代学和元素地球化学研究, 以限定石榴子石夕卡岩的形成时间, 并通过石榴子石环带成分的变化揭示成矿流体的物理化学条件, 为深入了解夕卡岩矿化机制和找矿实践提供参考。

1 区域地质背景

红牛-红山夕卡岩型铜矿床位于中甸岛弧南部。中甸岛弧是义敦岛弧的重要组成部分, 呈一近南北向延伸的狭窄盆地, 在结构及构造演化上保留了义敦岛弧的一些特性 (杨岳清等, 2002)。中甸岛

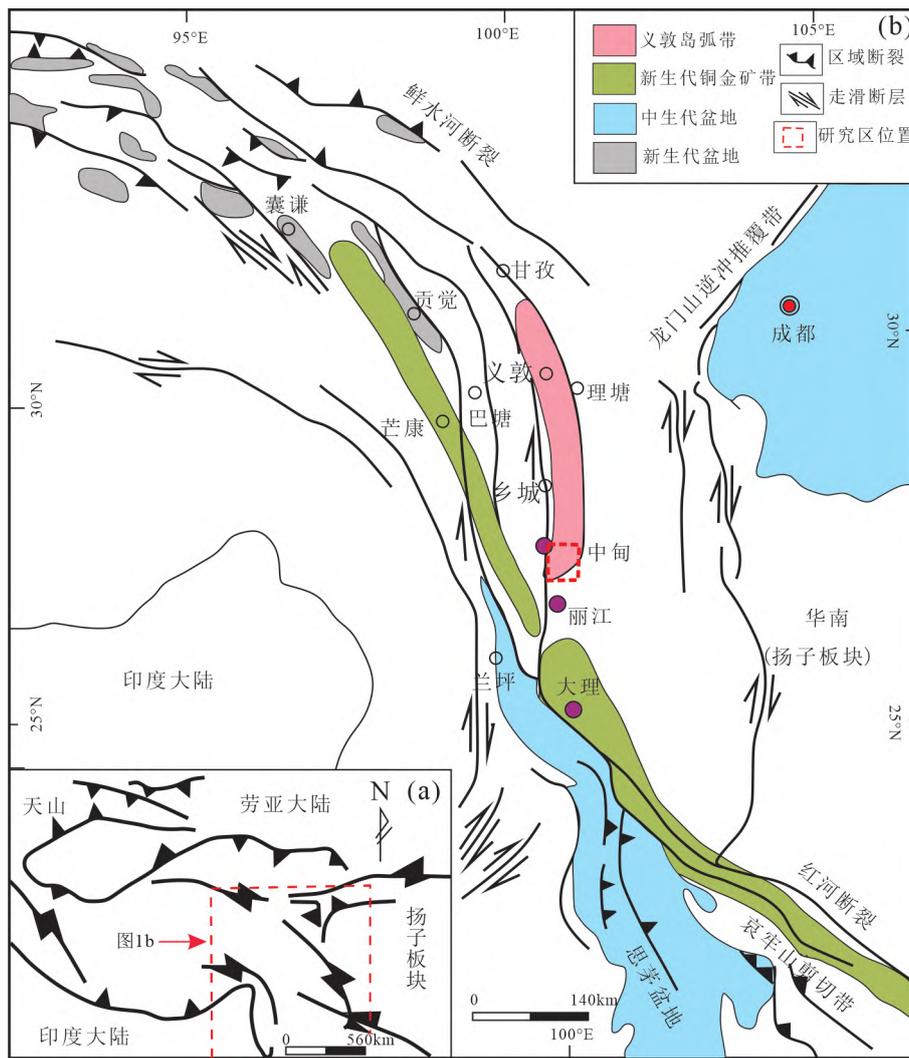
弧东、南侧与甘孜-理塘缝合带毗邻, 西侧为乡城-格咱断裂, 该断裂向南延伸在土官村附近与甘孜-理塘缝合带相接, 中甸岛弧南部被封闭 (图 1) (Zeng et al., 2004; 李文昌等, 2011)。中甸岛弧主要包括格咱断裂以东, 甘孜-理塘洋以西的弧区。中三叠世-晚三叠世早期, 甘孜-理塘洋盆停止扩张并向西俯冲消减形成不成熟岛弧, 中晚期继续俯冲发展为成熟岛弧, 晚三叠世晚期洋盆封闭 (杨岳清等, 2002; 王守旭等, 2008; 黄肖潇等, 2012; 金灿海等, 2013)。

区内出露地层主要包括中三叠统尼汝组 (T_2n) 和上三叠统曲嘎寺组 (T_3q)、图姆沟组 (T_3t) 和喇嘛垭组 (T_3lm)。上三叠统为一套碎屑岩-碳酸盐岩-火山岩建造 (杨岳清等, 2002; 李建康等, 2007; 李文昌等, 2011; 董涛等, 2021)。曲嘎寺组分布范围小, 由砂板岩、碳酸盐岩夹中基性火山岩组成; 图姆沟组分布范围比前者大, 由泥质板岩、砂板岩、灰岩及夹中酸性火山岩组成; 喇嘛垭组分布在中甸弧北侧位置, 从下往上由海陆交互碎屑岩变为陆相沉积。

区内构造发育, 规模较大的断裂呈北西向展布, 发育较早; 规模较小的断裂常呈北东向展布, 发育较晚。成岩成矿作用与北西向断裂关系密切, 岩体和矿体的分布明显受北西向断裂控制 (王守旭等, 2008; 王新松等, 2011; 彭惠娟等, 2014)。与俯冲相关的北西-南东向或南北向断裂, 作为通道输送了北西-南东向的中生代侵入体 (李建康等, 2007; Yang et al., 2019)。红山背斜呈北西向展布, 两翼次级褶皱发育, 构成不对称复式背斜 (张小兵等, 2018)。

区域上岩浆岩较为发育, 侵入岩和喷出岩主要在深大断裂旁侧出露于地表, 呈北西西向展布 (冯志红等, 2019)。中甸弧经历了印支期洋壳俯冲、燕山期陆陆碰撞和喜马拉雅期陆内汇聚 3 次造山作用 (侯增谦等, 2004; 金灿海等, 2013; 代友旭等, 2017), 分别形成了 3 期岩浆成矿事件 (杨岳清等, 2002; 彭惠娟等, 2012)。

区内金属矿产丰富, 除本次研究的红牛-红山铜矿床外, 还有普朗、雪鸡坪、春都、浪都、高赤坪和甯哥等矿床, 是斑岩型-夕卡岩型矿床重要的铜 (金) 资源远景区 (Leng et al., 2012; Chen et al., 2021)。



据彭惠娟等(2012) 修改

图1 红牛-红山铜矿床大地构造位置

Fig.1 Geotectonic location of the Hongniu-Hongshan Cu deposit

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质特征

红牛-红山夕卡岩型矿床包括红牛和红山两个矿段,红山矿段位于红牛矿段北东侧(图2)。矿区出露地层有第四系(Q),上三叠统图姆沟组(T_3t)变质碎屑岩、火山岩夹火山熔岩,曲嘎寺组三段(T_3q^3)大理岩、灰岩夹变质砂岩及曲嘎寺组二段(T_3q^2)灰岩、大理岩、变质砂岩。图姆沟组地层与曲嘎寺组地层呈断层接触,赋矿岩系主要为曲嘎寺组二段的大理岩和角岩(图3)。

红牛-红山矿床位于乡城-格咱断裂东侧,红山复背斜西翼。矿区构造简单,其中北北西向次级断裂发育,按展布方向分成4组: F_{11} 、 F_{16} 、 F_{15} 为北北西向组, F_5 为北西向组, F_{12} 为北东向组, F_9 、 F_{18} 为东西

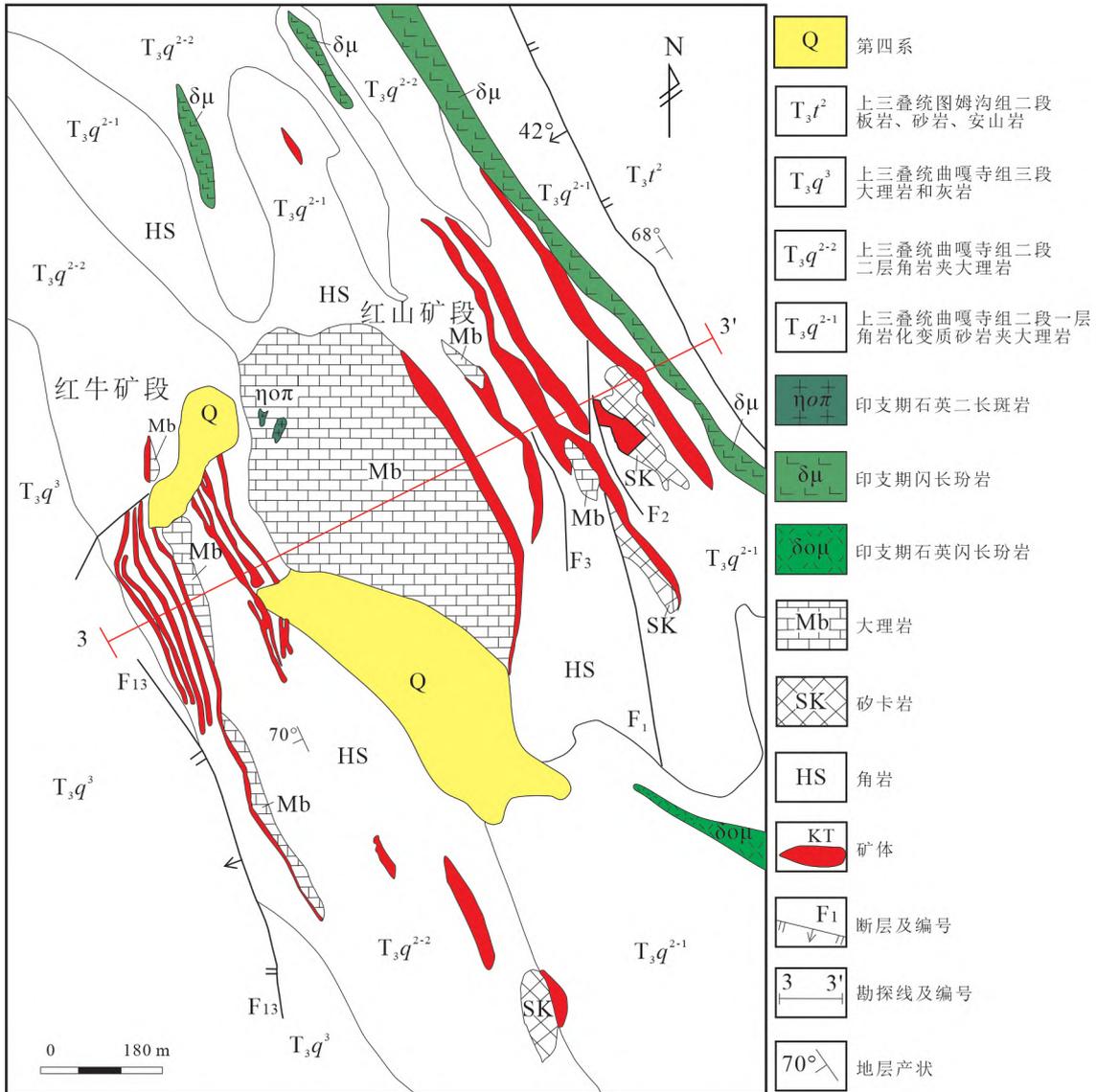
向组(周云满等 2020)。次级断裂是成矿前的层间裂隙,节理发育,为后期金属硫化物的沉淀提供了良好空间,是夕卡岩化和矿化的有利构造部位。

矿区岩浆岩出露较少(图2)。矿区东北部有闪长玢岩脉出露,东南角有石英闪长玢岩体出露(黄肖潇等 2012; 孟健寅等 2013)。此外,矿区中部曲嘎寺组大理岩中出露有石英二长斑岩小岩株。

2.2 矿体地质特征

红牛-红山矿区共圈出15个矿体,包括红山矿段4个主矿体和红牛矿段的11个矿体,以及一些规模较小的矿体和零星矿化点,另可见规模较小的钨、钼矿化。红山、红牛矿体分别赋存在曲嘎寺组二段第一亚段(T_3q^{2-1})和第二亚段(T_3q^{2-2}),主要位置在大理岩与板岩接触带。

矿体受断裂和地层控制,呈层状、似层状、透镜



据周云满等(2020)、彭惠娟等(2012)、烜波等(2013)和孟健寅等(2013)修改

图2 红牛-红山铜矿床地质简图

Fig.2 Geological sketch map of the Hongniu-Hongshan Cu deposit

状和脉状产出,展布方向与主构造线、地层方向基本一致。主要容矿岩系为夕卡岩、角岩,铜矿体主要产于夕卡岩中,极少呈脉状产于角岩和大理岩中。

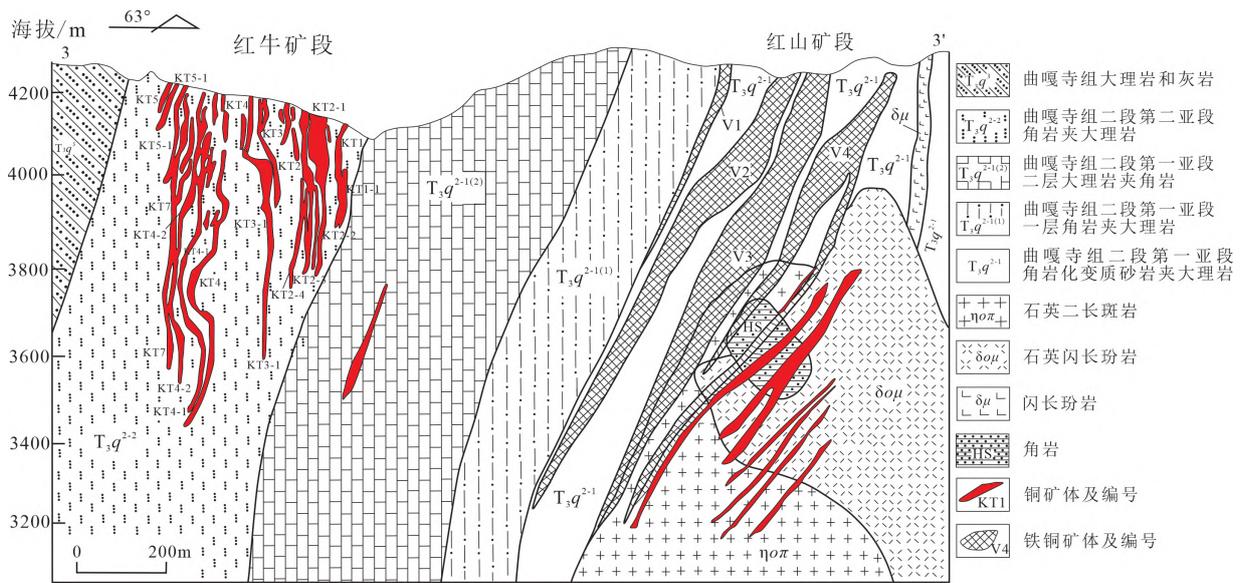
2.3 围岩蚀变与矿化特征

矿区围岩蚀变主要发育在岩浆岩与围岩的接触带,根据蚀变强度分为高温热液蚀变阶段和中低温热液蚀变阶段(刘子龙和牛小丽,2019)。与矿化关系密切的围岩蚀变包括夕卡岩化、角岩化和硅化(常开永,2006;曹晓民等,2014)。矿化类型主要有以下几种:①浅部夕卡岩型和脉型铜矿化以及深部斑岩型钼矿化(Wang et al.,2014);②夕卡岩型和热液石英脉型矿化(黄肖潇等,2012);③块状或浸染状铜矿化和细脉浸染状铜矿化(Peng et al.,

2014);④矿床成因类型为夕卡岩型矿化和斑岩型矿化(徐兴旺等,2006;李文昌等,2011;彭惠娟等,2012)。笔者实地考察中发现矿体有夕卡岩型矿体和斑岩型矿体,夕卡岩型矿化是矿区最主要的矿化类型,矿区主要开采对象为夕卡岩型矿体,金属硫化物主要和夕卡岩矿物伴生。

根据矿物共生组合及脉体穿插关系可将矿床的热液成矿作用分为以下4个阶段:

(1)夕卡岩阶段:主要形成钙质夕卡岩,发育于大理岩夹层两侧。主要形成无水硅酸盐矿物,矿物组成简单,主要矿物有石榴子石、透辉石、硅灰石、透闪石、符山石。这是石榴子石的主要形成阶段。较早期的岩浆流体发生交代作用,使大理岩局部发



据周云满等(2020)

图3 红牛-红山铜矿床 3-3' 勘探线剖面图

Fig.3 Geological section along the exploration line 3-3' of the Hongniu-Hongshan Cu deposit

生夕卡岩化,形成少量石榴子石、透辉石夕卡岩;大量夕卡岩在较晚期形成,主要矿物为石榴子石、辉石、硅灰石。

(2) 退化蚀变阶段:含水硅酸盐矿物的主要形成阶段。次透闪石、绿帘石、阳起石呈细脉状或网脉状叠加在夕卡岩、角岩上,退化蚀变在夕卡岩和角岩中普遍发生,并有部分黄铜矿、辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿金属硫化物沉淀。

(3) 石英-硫化物阶段:呈脉状、网脉状的石英-硫化物脉发育,并有大量黄铜矿、磁黄铁矿、辉钼矿等金属硫化物形成,该阶段晚期形成铁闪锌矿。

(4) 碳酸盐阶段:方解石脉形成,其边缘有少量黄铜矿发育。

2.4 石榴子石岩相学特征

手标本中的石榴子石呈浅肉红色、红褐色,粒径0.2~5 mm,呈团块状、脉状、粒状或粒状集合体产于夕卡岩中,在夕卡岩和角岩化大理岩的接触部位有石榴子石呈脉状产出(图4)。

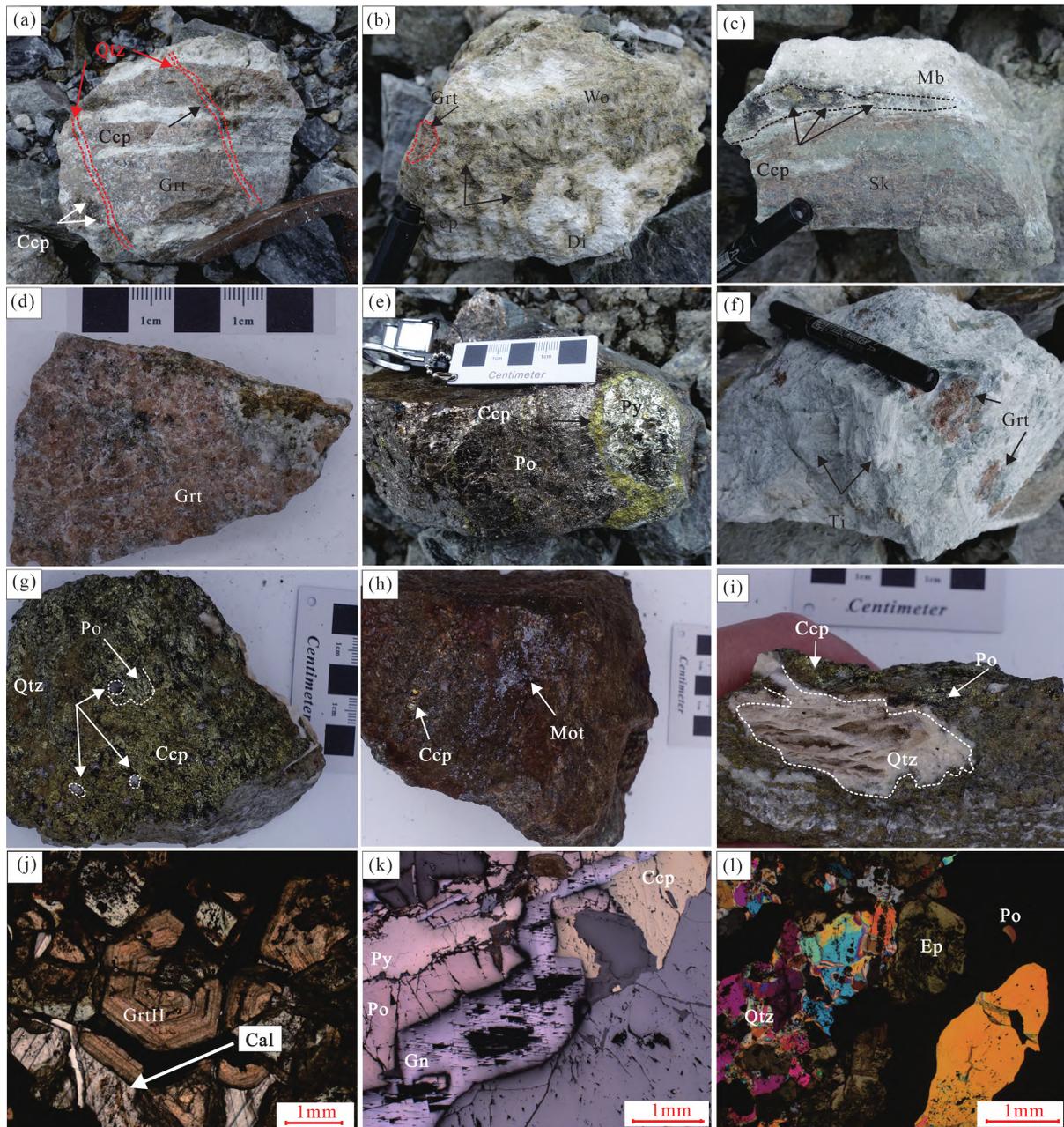
镜下石榴子石呈黄褐色,多呈自形、半自形结构,少量呈他形,切面多呈六边形、五边形,单偏光镜下为正极高突起。红山矿段样品中的石榴子石颗粒粗大,晶形较好,环带明显,环带数众多,大颗粒的石榴子石较为破碎,多被金属硫化物顺环带或近垂直环带穿插交代。红牛矿段样品中的石榴子石粒度较细,环带数量较少,大多晶形完好,部分粒状石榴子石晶形不明显,有少量的大颗粒石榴子石较破碎,颗粒被金属硫化物交代较少。

根据镜下观察,矿床中的石榴子石可分为早(Grt I)、晚(Grt II)两个世代。早世代石榴子石分布广泛,大多为中-细粒他形-半自形粒状,非均质体,弱环带发育或无环带发育(图5a)。晚世代石榴子石(Grt II)颗粒相对较粗,环带发育良好,黄铜矿、磁黄铁矿、辉钼矿等沿生长环带和颗粒之间的间隙交代产出,与矿化关系密切。主要呈菱形十二面体或四角三八面体,少量有两者聚型。该世代石榴子石还可分为几个亚形:①Grt II a,为自形,非均质性,梯形{211}面发育,振荡环带发育(图5h);②Grt II b,包围早世代石榴子石(Grt I),低钙晶面生长,精细环带发育(图5b、5c);③Grt II c,具均质性,后期碎裂,溶蚀结构,被金属硫化物切穿(图5d~5g);④Grt II d,石榴子石呈脉状,无晶形(图5i)。

3 样品及测试方法

本次分析的石榴子石样品采自红牛矿段和红山矿段,红牛矿段样品为新鲜的夕卡岩矿石,红山矿段样品为新鲜的、氧化夕卡岩矿石。分析方法主要有电子探针波谱分析(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。

(1) 电子探针波谱分析:显微镜下仔细观察样品制成的光薄片,选取比较典型的石榴子石用电子探针进行主量元素分析。测试从石榴子石的核部到边部选点进行。测试工作在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室电子探针实验室完成。测试前样品先镀上厚度为20 nm的碳膜,详见



(a) 石榴子石夕卡岩被石英脉切穿, 石英脉附近黄铜矿化发育; (b) 透辉石硅灰石夕卡岩, 透辉石、硅灰石集合体呈纤维状、放射状, 发育粒状黄铁矿、黄铜矿和团块状石榴子石; (c) 大理岩与夕卡岩的接触带位置发育一条深色硫化物脉, 脉中见黄铜矿化; (d) 石榴子石夕卡岩; (e) 磁黄铁矿矿石, 黄铁矿呈眼球状构造, 外有黄铜矿、磁黄铁矿依次包围; (f) 透闪石夕卡岩, 透闪石集合体呈放射状和纤维状, 发育石榴子石团块; (g) 夕卡岩矿石, 粒状黄铜矿、黄铁矿发育, 以黄铜矿为主, 石英斑晶发育; (h) 氧化矿石, 可见斑点状黄铜矿和浸染状辉钼矿; (i) 夕卡岩矿体晶洞中鳞片状石英; (j) 单偏光镜下石榴子石和方解石; (k) 反射光下黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿; (l) 正交偏光镜下石英、绿帘石。

矿物、岩石符号: Qtz—石英; Grt—石榴子石; Wo—硅灰石; Di—透辉石; Ti—透闪石; Cal—方解石; Ep—绿帘石; Mb—大理岩; Sk—夕卡岩; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Mot—辉钼矿; Gn—方铅矿

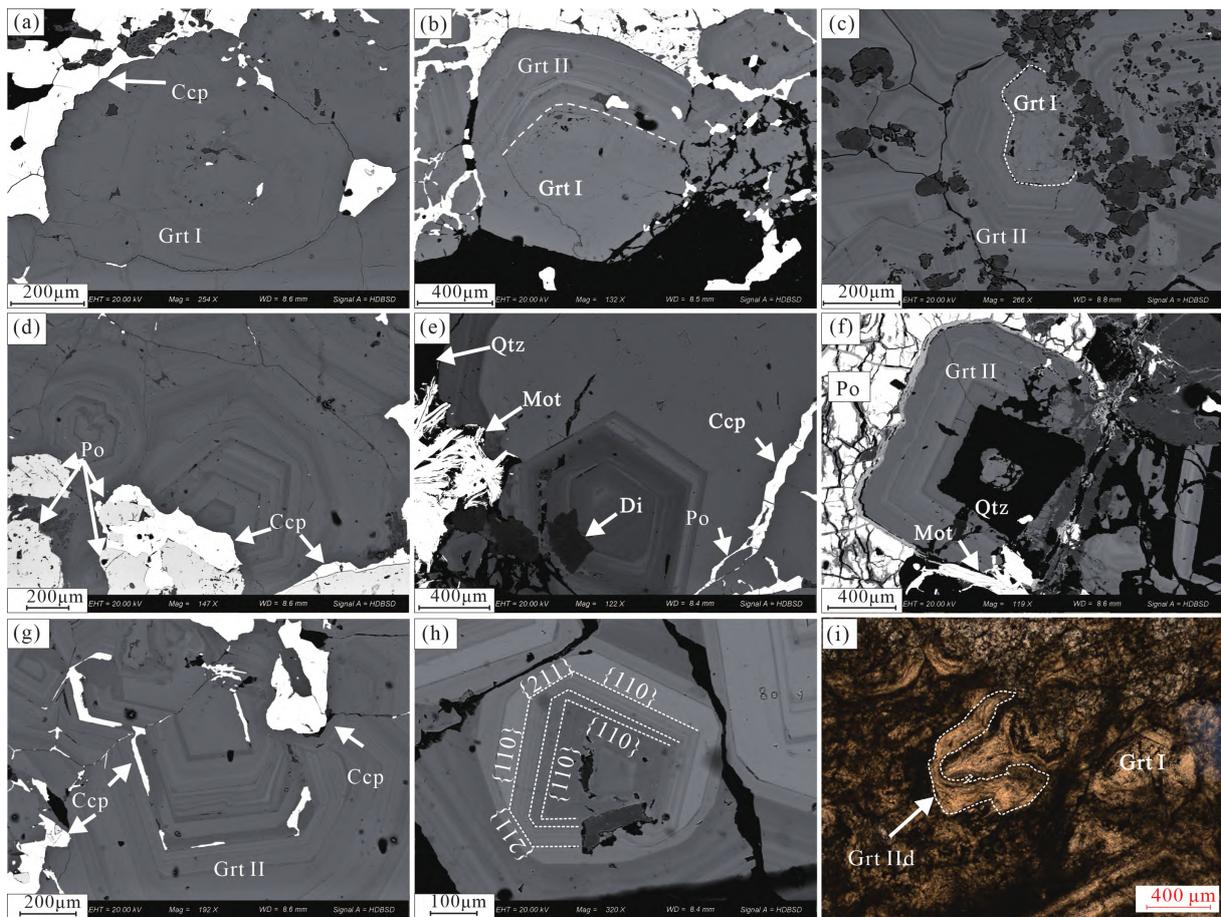
图4 红牛-红山铜矿床手标本及显微照片

Fig.4 Photos and micrographs of hand specimens of ores in the Hongniu-Hongshan Cu deposit

Zhang 和 Yang (2016)。设备型号为 JEOL JXA-8230, 测试条件为: 加速电压 15 kV, 加速电流 20 nA, 束斑直径 1 μm 。数据采用改进的 ZAF 程序在线校正。使用标样为透长石 (K)、镁铝榴石 (Fe,

Al)、透辉石 (Ca, Mg)、硬玉 (Na)、蔷薇辉石 (Mn)、橄榄石 (Si)、金红石 (Ti)。详细的分析流程见 Yang 等 (2022)。

(2) 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析: 根



(a) 他形粒状早世代石榴子石,无环带发育,黄铜矿主要于颗粒间交代; (b) (c) 晚世代石榴子石围绕早世代石榴子石生长; (d~g) 晚世代石榴子石,被他形脉状黄铜矿、磁黄铁矿及针柱状辉钼矿交代,溶蚀结构发育; (h) 梯形{211}面发育的晚世代石榴子石; (i) 晚世代脉状石榴子石。(a~h) 为背散射电子(BSE)图片,(i) 单偏光镜下图片。

矿物符号: Qtz—石英; Grt—石榴子石; Di—透辉石; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Mot—辉钼矿

图5 红牛-红山铜矿床石榴子石显微照片

Fig.5 Photomicrographs of garnets in ores from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

据石榴子石镜下特征,在背散射图像和电子探针分析基础上,用 LA-ICP-MS 对红牛、红山两矿段样品中的石榴子石进行微量、稀土元素组成及 U-Pb 年龄分析。实验过程中测点位置尽可能避开裂隙、包裹体等部位。实验测试在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室完成,分析仪器是配备 NWR 193 HE 激光烧蚀系统的 PE Nex ION 1000 电感耦合等离子质谱仪,激光剥蚀束斑为 70 μm,激光能量密度为 4.2 J/cm²,激光剥蚀频率为 4 Hz,单点剥蚀时间为 45 s,背景时间为 30 s,氦气和氩气分别作为载气和辅助气。U-Pb 同位素定年和微量元素含量处理中分别采用锆石标准 91500 和玻璃标准物质 NIST610 作为外标进行分馏校正。采用 Iolite 软件对分析数据进行离线处理 (Paton et al., 2011),采用 IsoplotR 软件绘制 U-Pb 年龄谐和图和计算加权平均年龄 (Vermeesch, 2018)。

4 测试结果

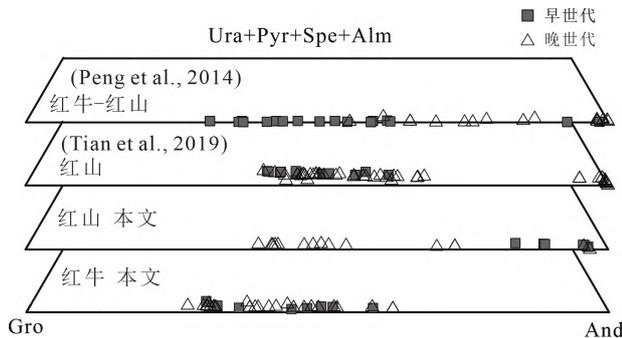
4.1 主量元素

红牛-红山矿区石榴子石主量元素分析结果见附表 1 (网址: navi.cnki.net/knavi/journals/KYDH/detail)。分析结果显示,红山矿段 Grt I (HS 1-29-1) 的主要元素含量为: SiO₂ 32.87%~33.83%, CaO 32.96%~33.46%, FeO 30.03%~33.35%, Al₂O₃ 0.11%~2.46%, MnO 0.37%~0.49%, MgO < 0.03%。Grt II (HS 1-4-1) 的主要元素含量为: SiO₂ 34.51%~37.23%, CaO 33.68%~35.25%, FeO 17.08%~33.19%, Al₂O₃ 0.01%~11.88% (FeO 和 Al₂O₃ 负相关性显著), MnO 0.14%~0.48%, MgO 0.01%~0.06%。经化学成分计算,石榴子石以钙铁榴石 (And) 和钙铝榴石 (Gro) 为主,含极少量锰铝榴石 (Spe)、镁铝榴石 (Pyr)、钙铬榴石 (Ura)。Grt I

主要端元组分为 $\text{And}_{86.53}\text{Gro}_{12.12} \sim \text{And}_{99.39}\text{Gro}_{0.00}$, Grt II 主要端元组分为 $\text{And}_{42.51}\text{Gro}_{56.37} \sim \text{And}_{99.94}\text{Gro}_{0.00}$, 均为钙铝-钙铁石榴石固溶体系列。

红牛矿段分析的石榴子石样品中, Grt I (HN 1-13-2) 的主要元素含量为: SiO_2 34.45% ~ 35.30%, CaO 34.41% ~ 35.67%, FeO 13.03% ~ 17.80%, Al_2O_3 9.28% ~ 13.85%, MnO 0.25% ~ 0.34%, MgO < 0.03%。Grt II (HN 1-13-1 和 HN 1-13-2) 的主要元素含量为: SiO_2 34.19% ~ 35.92%, CaO 34.63% ~ 35.98%, FeO 9.66% ~ 21.79%, Al_2O_3 7.42% ~ 15.94% (FeO 和 Al_2O_3 为负相关), MnO 0.29% ~ 0.79%, MgO < 0.04%。经化学成分计算, 石榴子石以钙铁石榴石和钙铝石榴石为主, 含极少量锰铝石榴石、镁铝石榴石、钙铬石榴石。Grt I 的主要端元组分为 $\text{And}_{36.06}\text{Gro}_{63.09} \sim \text{And}_{52.06}\text{Gro}_{46.89}$, Grt II 主要端元组分为 $\text{And}_{27.02}\text{Gro}_{71.64} \sim \text{And}_{62.53}\text{Gro}_{36.75}$, 均为钙铝-钙铁石榴石固溶体系列。

红山和红牛两矿段相比较, 前者钙铁石榴石含量更高; 同一矿段, 均为早世代的钙铁石榴石含量相对较高(图 6)。



矿物符号: And—钙铁石榴石; Gro—钙铝石榴石; Ura—钙铬石榴石; Pyr—镁铝石榴石; Spe—锰铝石榴石; Alm—铁铝石榴石

图 6 红牛-红山铜矿床石榴子石端元组分三角图解

Fig.6 The end member component diagrams of garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

4.2 微量元素

红牛-红山矿区石榴子石微量元素分析结果见附表 2 (网址: navi.cnki.net/knavi/journals/KYDH/detail)。分析结果显示, 石榴子石中 Rb、Sr、Cs 通常低于检出限, 少数高于检出限。红牛矿段 Rb 含量为低于检出限 (BDL) ~ 5.00×10^{-6} , Sr 为 BDL ~ 4.00×10^{-6} , Cs 为 BDL ~ 4.39×10^{-6} ; 红山矿段 Rb 为 BDL ~ 0.90×10^{-6} , Sr 为 BDL ~ 0.36×10^{-6} , Cs 为 BDL ~ 0.58×10^{-6} 。Sr 等大离子亲石元素含量低, 相较于原始地幔亏损(图 7)。

分析结果还显示, 红牛矿段的 U、Th 通常低于检出限, 红山矿段的 Nb、Zr、Ta、Hf 通常低于检出

限。其中, 红牛矿段 Nb 为 $3.72 \times 10^{-6} \sim 21.6 \times 10^{-6}$ (平均 11.4×10^{-6}), Zr 为 $11.8 \times 10^{-6} \sim 2200 \times 10^{-6}$ (平均 122×10^{-6}), U 为 BDL ~ 14.2×10^{-6} , Th 为 BDL ~ 5.50×10^{-6} , Ta 为 BDL ~ 3.85×10^{-6} , Hf 为 BDL ~ 52.4×10^{-6} ; 红山矿段的 Nb 为 BDL ~ 19.4×10^{-6} , Zr 为 BDL ~ 108×10^{-6} , U 为 $0.40 \times 10^{-6} \sim 34.2 \times 10^{-6}$ (平均 9.43×10^{-6}), Th 为 BDL ~ 2.44×10^{-6} ; Ta 为 BDL ~ 0.48×10^{-6} , Hf 为 BDL ~ 2.41×10^{-6} 。Nb、U、Ta、Hf 等高场强元素相较于原始地幔相对富集(图 7)。

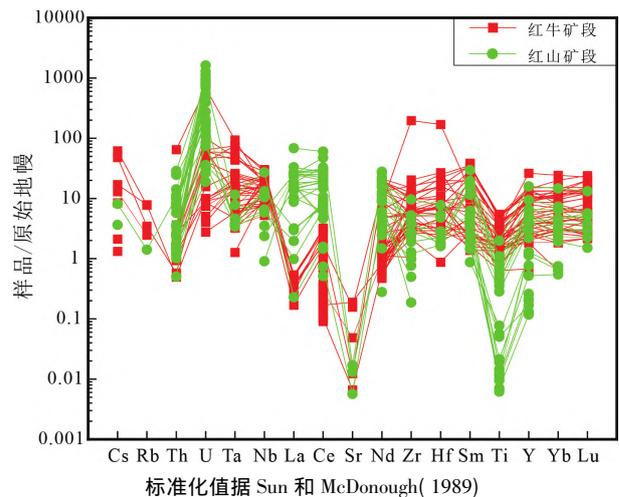
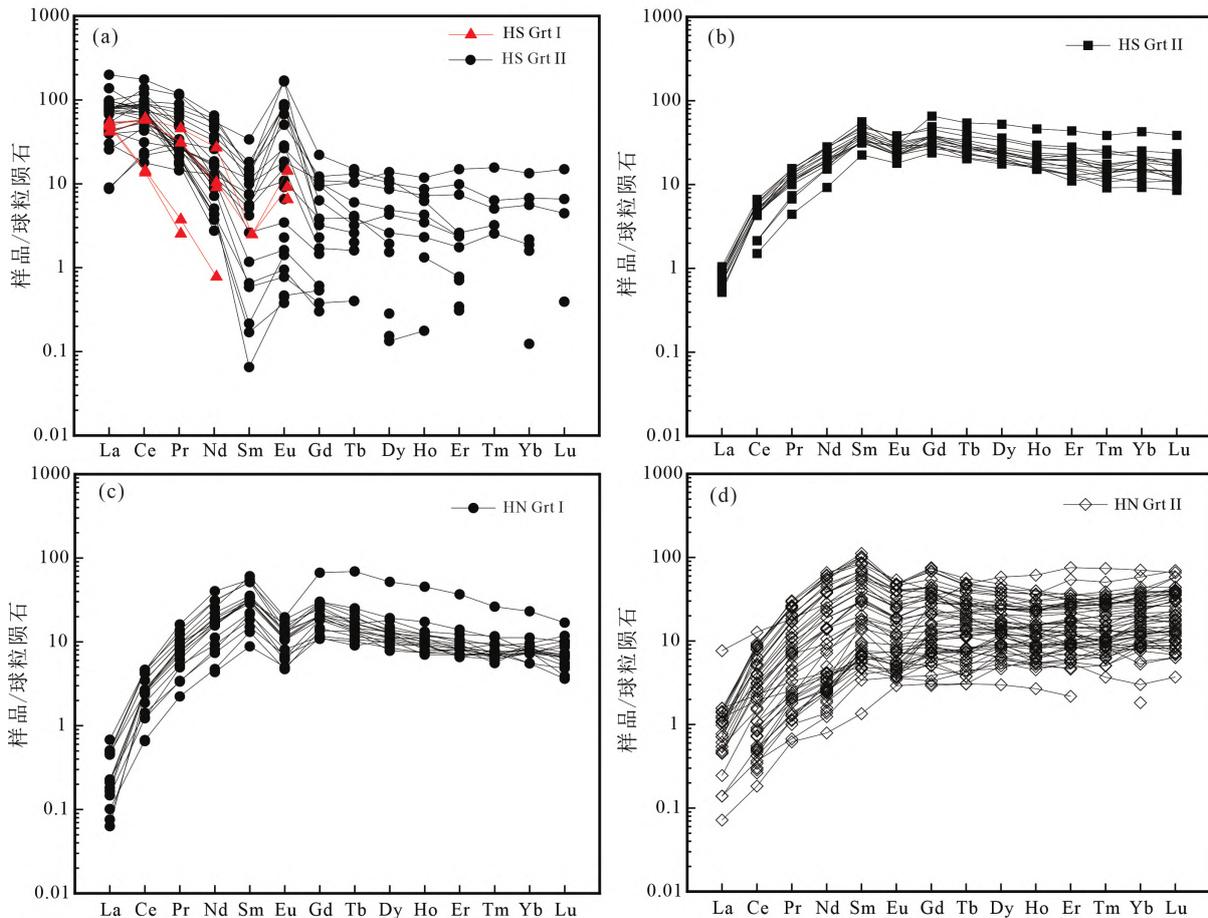


图 7 红牛-红山铜矿床石榴子石原始地幔标准化微量元素蛛网图

Fig.7 PM-normalized trace elements patterns of the garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

本次石榴子石稀土元素分析实验数据见附表 3 (网址: navi.cnki.net/knavi/journals/KYDH/detail)。将分析结果投于稀土元素配分图上, 可见石榴子石稀土元素配分曲线既有左倾型又有右倾型, 轻、重稀土有一定程度分异。红山矿段石榴子石中稀土总量 (ΣREE) 远高于红牛矿段的稀土总量。其中, 红山矿段稀土元素模式可分为右倾型和左倾型两种, 其中右倾型的 ΣREE 为 $19.8 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$, 轻稀土相对富集、重稀土显著亏损, δEu 值为 1.55 ~ 2.20 (图 8a); 而左倾型的 ΣREE 为 $25.4 \times 10^{-6} \sim 75.8 \times 10^{-6}$, ΣLREE 为 $10.2 \times 10^{-6} \sim 28.6 \times 10^{-6}$, ΣHREE 为 $15.3 \times 10^{-6} \sim 47.9 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 0.58 ~ 1.27, 轻稀土元素亏损, 重稀土元素富集, δEu 值为 0.48 ~ 0.94 (图 8b)。红牛矿段石榴子石的 ΣREE 为 $5.29 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$, ΣLREE 为 $0.93 \times 10^{-6} \sim 56.6 \times 10^{-6}$, ΣHREE 为 $1.99 \times 10^{-6} \sim 53.8 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 0.09 ~ 3.87, 为轻稀土亏损、重稀土富集的左倾型, δEu 以负异常为主, 为 0.00 ~ 2.20 (平均 0.69) (图 8c、8d), Grt I、Grt II 稀土配分曲线均呈左倾型。



(a) 红山早世代石榴子石和晚世代石榴子石富铁环带的右倾型稀土配分模式; (b) 红山晚世代石榴子石富铝环带的左倾型稀土配分模式; (c) (d) 红牛早世代和晚世代石榴子石的左倾型稀土配分模式。标准化值据 Sun 和 McDonough(1989)

图8 红牛-红山铜矿石石榴子石稀土元素配分模式

Fig.8 Chondrite-normalized REE patterns of garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

如上所述,红山石榴子石的 Σ REE含量较红牛的高,且富铁环带较富铝环带 Σ REE含量更高,U含量和 Σ REE含量呈正相关关系(图9)。在红山矿段晚世代石榴子石富铁环带中U含量最高,适合开展U-Pb测年。

4.3 石榴子石 U-Pb 年龄

除去不稳定数据信号外,本次分析获得24组有效数据(表1)。年龄谐和图(图10)显示,多数测点位于谐和曲线附近,数据点不一致线与谐和曲线的交点年龄为(79.7±3.4) Ma, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为(81.1±2.3) Ma。

5 讨论

5.1 石榴子石稀土元素特征及其意义

微量元素进入矿物晶体形式主要有表面吸附、吸留、类质同象替代(Zhai et al., 2014), REE^{3+} 通常是替代二价阳离子位置上的 Ca^{2+} 进入石榴子石晶格

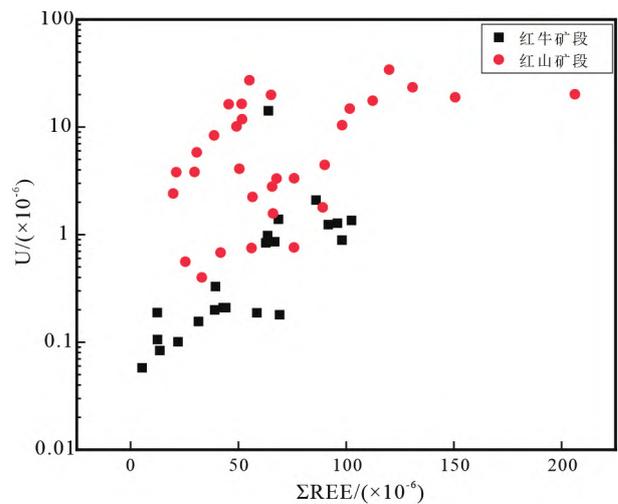


图9 红牛-红山铜矿石石榴子石 Σ REE含量与U含量关系图

Fig.9 Diagram of Σ REE against U contents of garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

表 1 红牛-红山铜矿床石榴子石原位 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果

Table 1 LA-ICP-MS U-Pb dating results of garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

序号	含量/($\times 10^{-6}$)			同位素比值						
	Pb	Th	U	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$1\sigma/\%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$1\sigma/\%$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$1\sigma/\%$	Rho
1	0.167	0.013	3.280	0.4073	10.3242	1.6601	24.2507	0.0245	15.2037	0.9514
2	0.052	0.010	1.745	0.2635	27.2918	1.0692	40.5255	0.0204	17.1672	0.9205
3	0.010	0.010	1.221	0.0202	635.0630	0.1196	97.9125	0.0142	11.7834	0.1609
4	0.012	0.018	3.880	0.0529	67.4046	0.1007	37.0773	0.0106	6.5081	-0.1152
5	0.010	0.021	3.350	0.0696	67.5620	0.0997	53.9592	0.0124	7.6335	-0.0408
6	0.024	0.020	3.120	0.1214	38.0451	0.2884	24.3559	0.0136	7.2489	0.3528
7	0.046	0.093	6.040	0.1565	14.7980	0.2885	15.2936	0.0140	4.4923	0.2763
8	0.034	0.039	2.867	0.2942	22.5193	0.4686	15.4684	0.0153	6.3002	-0.0245
9	0.051	0.012	2.085	0.4338	27.0618	0.7439	15.2548	0.0154	7.8557	0.0111
10	0.038	0.016	2.308	0.3014	22.1134	0.5976	19.2213	0.0154	7.5652	0.2301
11	0.101	0.010	1.977	0.4965	14.4210	1.7564	13.4215	0.0238	7.9071	0.7610
12	0.064	0.010	2.560	0.2555	28.8666	1.0946	40.9513	0.0222	17.2615	0.9757
13	0.010	0.030	3.510	0.1799	18.5980	0.2749	16.9602	0.0135	6.2302	0.1342
14	0.080	0.036	2.994	0.3343	15.8616	0.8528	16.7824	0.0196	8.5770	0.7123
15	0.019	0.015	2.547	0.1907	44.8954	0.3191	24.6882	0.0131	7.2297	0.0253
16	0.010	0.010	2.738	0.1327	28.4220	0.1633	29.9305	0.0129	7.4473	-0.1455
17	0.029	0.069	4.000	0.1831	19.4606	0.3280	17.7990	0.0140	6.0653	0.2015
18	0.050	0.082	3.530	0.2644	19.4063	0.5395	23.9836	0.0147	8.2333	0.7673
19	0.020	0.146	3.840	0.1697	21.9459	0.2803	21.3480	0.0134	6.9099	0.4017
20	0.053	0.052	3.820	0.2671	19.3876	0.5798	20.1316	0.0165	7.3640	0.4671
21	0.166	0.014	3.550	0.6075	8.9468	1.5815	11.0979	0.0187	6.6803	0.7783
22	0.010	0.060	3.720	0.1991	24.7053	0.2574	19.8298	0.0110	9.0097	0.0894
23	0.010	0.023	4.060	0.0430	69.7808	0.0625	54.1060	0.0130	6.6022	0.4395
24	0.010	0.014	2.301	0.2661	48.0010	0.3923	33.7338	0.0138	10.2450	0.9296

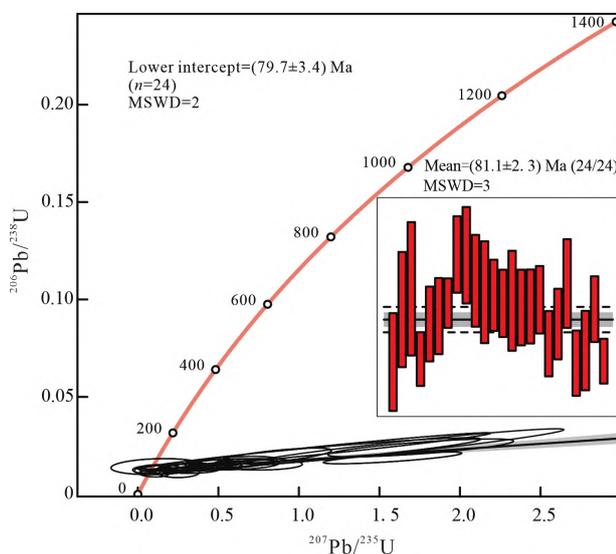


图 10 中甸红山矿段石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果
Fig.10 Results of LA-ICP-MS U-Pb dating of garnets from the Hongshan oreblock, Zhongdian

(Tian et al., 2019; 郁凡等, 2022; 张银平等, 2022)。此外, 流体的 REE 含量、成分、盐度等物理化学因素对 REE 进入石榴子石具有一定影响, 因此石榴子石的稀土元素组成对石榴子石的形成过程等方面有很强的指示意义 (Gaspar et al., 2008; 王金良等,

2016; Tian et al., 2019; 贾玉衡和钱建平, 2020; 郁凡等, 2022)。

已有研究表明, 石榴子石的稀土元素总量和 Fe、Al 含量相关, 即与铁含量成正比, 与铝含量成反比, 铁含量的增加有利于 REE³⁺ 的掺入 (Yang et al., 2020; 纪敏等, 2018)。红牛和红山两矿段石榴子石 Σ REE 相差较大, EPMA 数据显示红山矿段石榴子石的 Fe 含量高于红牛矿段的, 与红山矿段石榴子石具有较高的稀土总量相一致。从岩浆源区、流体性质和演化过程来看, 演化过程不同可能是造成差异的主要原因。矿区石榴子石是单一岩浆热液系统演化的结果 (Peng et al., 2015), 流体主要来自岩浆热液, 存在明显的沸腾作用, 不同程度外来流体的混入可能导致稀土含量差异。此外, 流体交代作用的持续和运移距离较长, 使体系的物理化学条件变化较大, 从高温高氧逸度逐渐过渡到低温低氧逸度 (相对还原) 环境 (闫国强等, 2015)。随深度的增加, 在空间上与氧化性强的石英二长斑岩岩体靠近, 富钙铁榴石的夕卡岩也相对更靠近岩体 (彭惠娟等, 2012; 陈刚等, 2019)。与红山矿段相比较, 红牛矿段的成岩成矿位置距下方岩体相对较远, 其热液流体运移距离更大, 可能导致流体体系和红山矿

段相比偏向于还原环境。红牛矿段流体运移距离更大,可能也使其石榴子石 Σ REE低于红山矿段石榴子石 Σ REE。

石榴子石稀土元素的配分主要受其主要成分的影响,流体稀土配分特征及其他因素(盐度、酸碱度等)影响较小(王一川和段登飞,2021)。红山 Grt I 的钙铁榴石含量高,呈右倾型稀土配分模式;Grt II 钙铁榴石和钙铝榴石含量高低交替,有左倾型和右倾型两种配分模式;红牛 Grt I 和 Grt II 钙铝榴石含量更高,左倾型稀土配分模式(图 8)。钙铁榴石和钙铝榴石的相对含量是影响红牛-红山夕卡岩矿床中石榴子石稀土配分的主要因素。

石榴子石 Eu 异常可以反映热液的氧化还原状态(王潇逸等,2022;郁凡等,2022), Eu^{2+} 常与 Cl^- 形成络合物,热液流体中的 Cl^- 含量增加, Eu^{2+} 溶解度也增加(纪敏等,2018)。阶段性显著的正 Eu 异常可能是由于高温富氯流体引起的(Yang et al.,2020),红山 Grt II 富铁环带中正 Eu 异常明显,Grt II 富铝环带负 Eu 异常,说明红山 Grt II 富铁环带形成时流体中的 Fe 含量和氧逸度相对较高,并且可能有外来高温富氯流体的加入;流体中 Al 含量较高、氧逸度相对较低时形成富铝环带。红牛矿段 Grt II 为富 HREE 贫 LREE 和负 Eu 异常,其成分中钙铝榴石含量相对更高,形成过程中可能没有高温富氯流体加入。右倾型正 Eu 异常与左倾型负 Eu 异常的稀土配分曲线暗示了石榴子石形成过程中流体的氧化还原状态和流体环境中水/岩比值存在差异。

5.2 石榴子石形成条件与过程

微量元素进入矿物的动力学过程是从矿物表面吸附开始的。在生长过程中,流体中石榴子石成分的富集-亏损(贫化)过程的循环,导致振荡环带形成(Smith et al.,2004;Tian et al.,2019)。环带结构能有效记录成岩成矿流体的演化历史,对于研究石榴子石的形成和热液流体的演化至关重要(Jamtveit et al.,1993;Smith et al.,2004;Zhai et al.,2014;纪敏等,2018;Fan et al.,2019;申俊峰等,2021)。

对于振荡环带发育的石榴子石,其 FeO 和 Al_2O_3 含量存在明显差异的,对演化过程中流体氧化还原环境的变化有很好的指示意义(王伟等,2016)。红牛-红山矿床 Grt I 和 Grt II 从核部到边部的 Fe、Al 含量变化情况不同,Grt I 变化不大,Grt II 变化较大(图 11)。石榴子石振荡环带发育,表现为端元组分钙铝、钙铁榴石含量的升高降低(图 11b、11d)表明 Grt II 形成于开放的流体体系;而

Grt I 则形成于相对较稳定(封闭)的流体体系。石榴子石的形成与氧化还原环境密切相关,钙铁榴石更易在氧化环境中形成,钙铝榴石则倾向于还原环境(王潇逸等,2022;张银平等,2022)。红山矿段 Grt I 形成于氧化环境;Grt II 则形成于相对氧化、相对还原动态环境中形成;红牛矿段 Grt I、Grt II 形成环境倾向于还原环境。

石榴子石环带中梯形{211}晶面发育和 Grt II 富铁榴石中的包裹体表明在高水/岩比条件下快速生长的,是在渗滤交代作用过程中由外部来源的流体快速形成,外部机制是石榴子石中稀土元素丰度和分馏的主要控制因素(McIntire,1963;Peng et al.,2015)。铁含量高的石榴子石具富 LREE 贫 HREE 模式和强正 Eu 异常,表明流体在高流量的开放体系条件下形成(Gaspar et al.,2008;Park et al.,2017;Yang et al.,2020)。Grt I 在低水/岩比条件下,由扩散交代作用形成于封闭体系中,晶体缓慢生长,稀土元素的结合和分馏受晶体化学控制为主,其次受外部机制控制。

流体在近中性条件下,具有 HREE 富集,LREE 亏损的特征,Eu 异常为负异常或忽略不计(Bau,1991),与红山矿段 Grt II 富铝环带及红牛矿段石榴子石的稀土元素配分模式一致,则说明它们形成时流体环境接近中性。扩散交代作用可以产生稀土元素组成的流体和蚀变产物,但空隙流体在封闭系统中停留时间长,以至于其稀土元素成分受到主岩成分的缓冲(Peng et al.,2015)。Grt II 富铁环带具富 LREE 贫 HREE 配分模式,正 Eu 异常,与岩浆热液流体的稀土元素组成一致(Kravchuk et al.,1995;Reed et al.,2000;Gasper et al.,2008),渗滤交代过程中的高盐岩浆流体形成 Grt II 富铁环带,流体为弱酸性流体环境。

综上所述,早期夕卡岩阶段,在封闭体系中低水/岩比条件下,由扩散交代作用形成了早世代石榴子石(Grt I),持续时间长;随着水岩压力增大,封闭体系被破坏,新流体的混合导致热液流体环境发生变化,酸碱度、流体成分等被改变,可能引发流体沸腾。夕卡岩矿体中见鳞片状、放射状方解石晶洞是流体沸腾的直接证据(王鹏等,2017),在 Grt II 包裹体中记录了流体隐爆沸腾证据(Peng et al.,2015)。晚世代先结晶的核部主要为钙铝榴石,新流体涌入,流体变为高水/岩比条件、弱酸性条件、高氧逸度环境,该环境条件下富铁环带形成。在此过程中,Fe 含量相对下降,Al 含量上升,由酸性逐渐变为中性,氧逸度降低,流体变为低水/岩比条件、

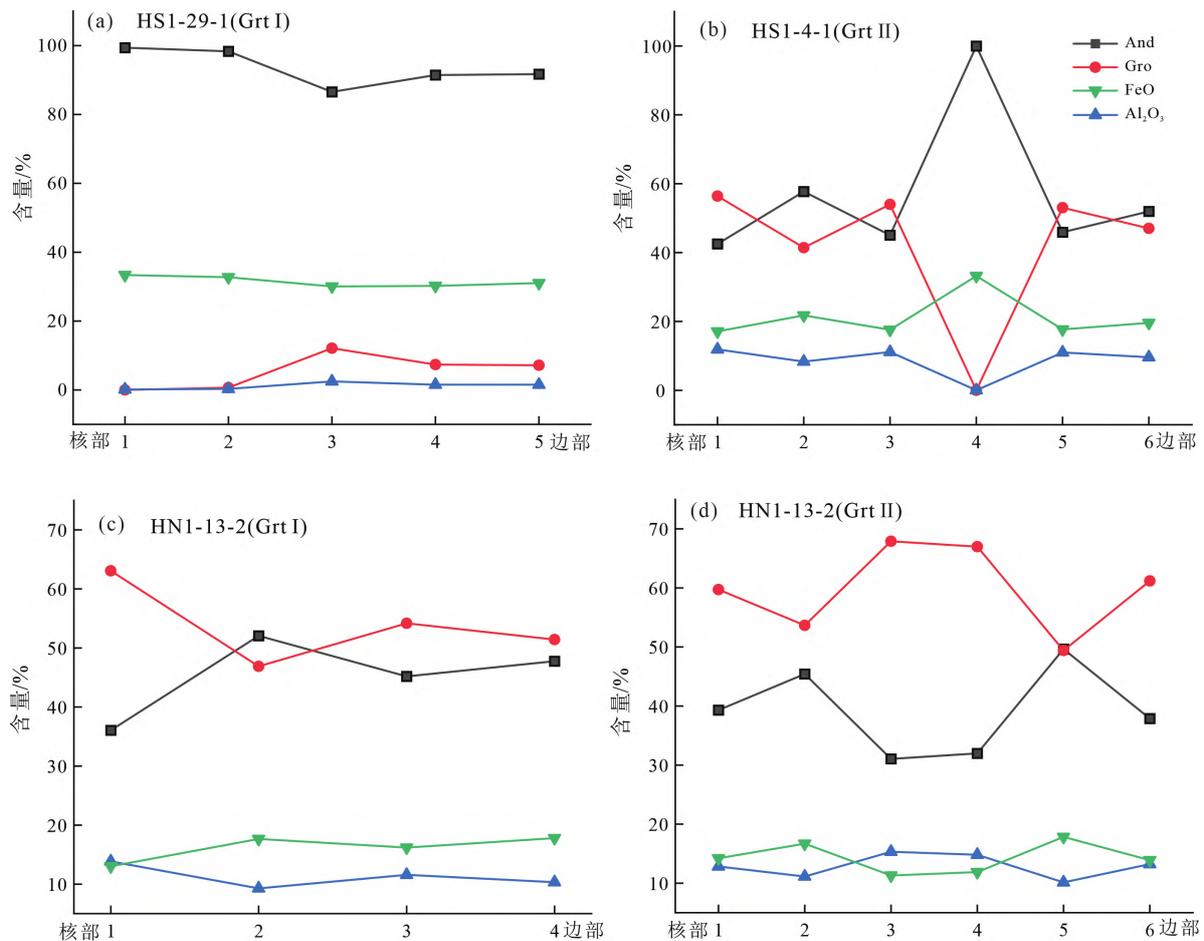


图 11 红牛-红山铜矿床石榴子石环带成分变化示意图

Fig. 11 Diagrams of compositional variations of zoned garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit

中性条件、低氧逸度流体环境, 利于富铝环带形成; 新流体继续涌入, 流体环境又有利于富铁环带形成。在这样的高流量开放流体体系中结晶生长, Grt II 形成(Tian et al. , 2019) , 最后阶段会有少量的石榴子石呈脉产出。

5.3 夕卡岩化的形成时代与成矿意义

石榴子石 U-Pb 定年能精确厘定夕卡岩化时间(Deng et al. , 2017; Duan et al. , 2020) 。很多夕卡岩型矿床的矿化年龄都通过石榴子石 U-Pb 定年得到了有效限定, 如马厂箐夕卡岩型铜钼矿床矿化年龄为(34. 77±0. 38) Ma(王潇逸等 , 2022) , 金厂河夕卡岩型铅锌矿床的夕卡岩年龄为 508~502 Ma(李方兰等 , 2022) 。

实验过程中选择合适测点位置, 得到石榴子石中的 U 主要来自于晶格, 因而实验所得到的石榴子石 U-Pb 年龄能代表其形成年龄。本次获得红山矿段石榴子石 U-Pb 年龄为(79. 7±3. 4) Ma, 代表了夕卡岩化的形成时代, 石榴子石 U-Pb 年龄即为 Cu-Mo 矿化的年龄上限, 从而限定了矿化时代为晚白垩

世, 这与前人锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 定年结果一致(徐兴旺等 , 2006; 李建康等 , 2007; 李文昌等 , 2011; 王新松等 , 2011; 黄肖潇等 , 2012; 孟健寅等 , 2013; Wang et al. , 2014; Peng et al. , 2014; Zu et al. , 2015) 。

石榴子石成分特征与夕卡岩矿床金属矿化存在一定联系, 钙铝榴石-钙铁榴石系列在夕卡岩型铜矿床、金矿床、钼矿床和锌矿床中较为发育(林文蔚等 , 1990; 石得凤等 , 2015; Tian et al. , 2019) 。石榴子石化有利于裂隙的发育和成矿流体的运移, 为后期流体中金属硫化物的沉淀富集提供空间(应立娟等 , 2012; 舒立旻等 , 2017; Zhang et al. , 2017) 。矿区晚白垩世的岩浆-热液活动带来了大量的铜、钼和锌等金属元素, 铜矿化和钼矿化主要在晚白垩世形成(冷成彪 , 2017) 。

综合可见, 红牛-红山矿床成岩年龄成矿年龄高度一致。红牛-红山矿床与格咱弧燕山晚期岩浆作用及相关斑岩-夕卡岩型矿床成矿年龄一致, 是同一构造-岩浆-成矿作用的产物, 燕山晚期成矿事

件具有区域性分布的特征(李建康等,2007;李文昌等,2011;孟健寅等,2013)。中甸弧岩浆活动与大规模成矿作用在印支期和燕山期发育(黄肖潇等,2012;刘学龙等,2016),与印支期相比,燕山期的成矿强度没有明显减弱的趋势(李文昌等,2011),区域上燕山期的地质事件成矿潜力较大,故而矿产资源的勘查开发具有良好前景。

6 结论

(1) 红牛-红山矿区石榴子石可分为早、晚两个世代,均为钙铝-钙铁榴石固溶体系列。无环带发育的早世代石榴子石 FeO 、 Al_2O_3 含量变化较小;振荡环带发育的晚世代石榴子石中 FeO 、 Al_2O_3 含量变化具有显著的此消彼长特点,其形成环境由早期相对封闭的流体系统变成晚期开放的流体系统。

(2) 红牛、红山两矿段的石榴子石 ΣREE 含量相差较大,与其 Fe 含量具正相关性,可能受流体演化过程中外来富 Cl 流体的加入以及流体运移距离的影响。稀土的配分形式与钙铝榴石-钙铁榴石端元组分含量相关,钙铁榴石含量较高时,稀土配分曲线呈右倾型,钙铝榴石含量较高时,稀土配分曲线呈左倾型。

(3) 通过石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 测年,获得其形成年龄为 $(79.7 \pm 3.4) \text{ Ma}$,代表夕卡岩的形成时代,即为 Cu-Mo 矿化年龄上限。

(4) 早世代石榴子石在封闭体系中、低水/岩比条件下形成,晚世代石榴子石在高水/岩比、弱酸性、高氧逸度流体环境和低水/岩比、中性条件、低氧逸度流体环境之间变化的开放体系中形成;形成条件发生变化,成分上有一定差异,石榴子石在后期的金属硫化物沉淀成矿中发挥重要作用。

参考文献 (References):

Baghban S, Hosseinzadeh M R, Moayyed M, Mokhtari M A A, Gregory D D, Nia H M. 2016. Chemical composition and evolution of the garnets in the Astamal Fe-LREE distal skarn deposit, Qara-Dagh-Sabalan metallogenic belt, Lesser Caucasus, NW Iran. *Ore Geology Reviews*, 78: 166-175

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

Chen X L, Leng C B, Zou S H, Li K X, Zhang L J. 2021. Geochemical compositions of apatites from the Xuejiping and Disuga porphyries in Zhongdian arc: Implications for porphyry Cu mineralization. *Ore Geology Reviews*, 130: 103954

Deng X D, Li J W, Luo T, Wang H Q. 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronome-

try. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(9): 71

Duan X X, Ju Y F, Chen B, Wang Z Q. 2020. Garnet Geochemistry of Reduced Skarn System: Implications for Fluid Evolution and Skarn Formation of the Zhuxiling W (Mo) Deposit, China. *Minerals*, 10(11): 1024

Fan X J, Wang X D, Lü X B, Wei W, Chen W. 2019. Garnet composition as an indicator of skarn formation: LA-ICP-MS and EPMA studies on oscillatory zoned garnets from the Haobugao skarn deposit, Inner Mongolia, China. *Geological Journal*, 54(4): 1976-1992

Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, 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

Jamtveit B, Wogelius R A, Fraser D G. 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. *Geology*, 21(2): 113-116

Kravchuk I F, Ivanova G F, Varezhkina N S, Malinin S D. 1995. REE fractionation in acid fluid-magma systems. *Geochemistry International*, 32(11): 60-68

Leng C B, Zhang X C, Hu R Z, Wang S X, Zhong H, Wang W Q, Bi X W. 2012. 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. *Journal of Asian Earth Sciences*, 60: 31-48

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

McIntire W L. 1963. Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 27(12): 1209-1264

Mezger K, Hanson G N, Bohlen S R. 1989. U-Pb systematics of garnet: Dating the growth of garnet in the late Archean Pikwitonei granulite domain at Cauchon and Natawahunan Lakes, Manitoba, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(2): 136-148

Park C, Choi W, Kim H, Park M H, Kang I M, Lee H S, Song Y. 2017. Oscillatory zoning in skarn garnet: Implications for tungsten ore exploration. *Ore Geology Reviews*, 89: 1006-1018

Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J, Hergt J. 2011. Iolite: Free-ware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2508-2518

Peng H J, Mao J W, Pei R F, Zhang C Q, Tian G, Zhou Y M, Li J X, Hou L. 2014. Geochronology of the Hongniu-Hongshan porphyry and skarn Cu deposit, northwestern Yunnan province, China: Implications for mineralization of the Zhongdian arc. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79: 682-695

Peng H J, Zhang C Q, Mao J W, Santosh M, Zhou Y M, Hou L. 2015. Garnets in porphyry-skarn systems: A LA-ICP-MS, fluid inclusion, and stable isotope study of garnets from the Hongniu-Hongshan copper deposit, Zhongdian area, NW Yunnan Province, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 229-251

Reed M J, Candela P A, Piccoli P M. 2000. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 °C and 200 MPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(2): 251-262

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 beinn an dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology*, 45(3): 457-484
- 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
- Tang Y W, Gao J F, Lan T G, Cui K, Han J J, Zhang X, Chen Y W, Chen Y H. 2021. In situ low-U garnet U-Pb dating by LA-SF-ICP-MS and its application in constraining the origin of Anji skarn system combined with Ar-Ar dating and Pb isotopes. *Ore Geology Reviews*, 130: 103970
- Tian M J, Li X C, Guo J H, Li Y G, Zhang Y. 2021. Composition of garnet from the Yongping Cu skarn deposit, South China: Implication for ore-fluid evolution. *Ore Geology Reviews*, 139: 104585
- Tian Z D, Leng C B, Zhang X C, Zafar T, Zhang L J, Hong W, 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: 103016
- Vermeesch P. 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, 9(5): 1479-1493
- Wang X S, Bi X W, Leng C B, Zhong H, Tang H F, Chen Y W, Yin G H, Huang D Z, Zhou M F. 2014. 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. *Ore Geology Reviews*, 61: 73-95
- Yang Q, Ren Y S, Chen S B, Zhang G L, Zeng Q H, Hao Y J, Li J M, Yang Z J, Sun X H, Sun Z M. 2019. Geological, geochronological, and geochemical insights into the Formation of the Giant pulang porphyry Cu(-Mo-Au) deposit in northwestern Yunnan province, SW China. *Minerals*, 9(3): 191
- Yang S Y, Jiang S Y, Mao Q, Chen Z Y, Rao C, Li X L, Li W C, Yang W Q, He P L, Li X. 2022. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances. *Atomic Spectroscopy*, 43(2): 186-200
- Yang Y L, Ni P, Wang Q, Wang J Y, Zhang X L. 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
- Zeng P S, Hou Z Q, Wang H P, Qu W J, Meng Y F, Yang Z S, Li W C. 2004. Re-Os Dating of the pulang porphyry copper deposit in Zhongdian, NW Yunnan, and its geological Significance. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 78(2): 604-609
- Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, Wang J P, Su L, Yang X A, Wu S H. 2014. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: *In situ* LA-ICP-MS evidence. *Lithos*, 190-191: 279-291
- Zhang R X, Yang S Y. 2016. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in electron probe microanalysis. *Microscopy and Microanalysis*, 22(6): 1374-1380
- Zhang Y, Shao Y J, Wu C D, Chen H Y. 2017. LA-ICP-MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, eastern China. *Ore Geology Reviews*, 86: 426-439
- Zu B, Xue C J, Zhao Y, Qu W J, Li C, Symons D T A, Du A D. 2015. Late Cretaceous metallogeny in the Zhongdian area: Constraints from Re-Os dating of molybdenite and pyrrhotite from the Hongshan Cu deposit, Yunnan, China. *Ore Geology Reviews*, 64: 1-12
- 曹晓民, 范玉华, 张世权, 董涛, 王建昆. 2014. 云南香格里拉红山地区多金属矿床特征及成矿模式. *云南地质*, 33(2): 163-171
- 常开永. 2006. 香格里拉县红牛夕卡岩型铜矿. *云南地质*, 25(1): 12-18
- 陈刚, 陶兴雄, 付文超. 2019. 云南香格里拉县红牛铜矿成矿要素及成因. *云南地质*, 38(4): 404-409
- 代友旭, 董国臣, 景国庆, 李雪峰, 王鹏, 和文言, 周千. 2017. 云南中甸格咱地区晚三叠世火山岩年代学、地球化学特征及其构造意义. *岩石学报*, 33(8): 2548-2562
- 董涛, 江小均, 李超, 段召艳, 曹晓民, 杜斌, 董红国, 李冰. 2021. 滇西北中甸地区普上含矿斑岩锆石 U-Pb 年代学和地球化学特征及其地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 40(4): 871-888
- 冯志红, 刘明江, 唐昆, 阿品. 2019. 滇西北中甸红山铜矿床地质特征及找矿标志. *现代矿业*, 35(4): 46-48, 64
- 侯增谦, 杨岳清, 曲晓明, 黄典豪, 吕庆田, 王海平, 余金杰, 唐绍华. 2004. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统. *地质学报*, 78(1): 109-120
- 黄肖潇, 许继峰, 陈建林, 任江波. 2012. 中甸岛弧红山地区两期中酸性侵入岩的年代学、地球化学特征及其成因. *岩石学报*, 28(5): 1493-1506
- 纪敏, 赵新福, 曾丽平, 范田纬腾. 2018. 鄂东南铜绿山矿床石榴子石显微结构及微区成分对成矿过程的指示. *岩石学报*, 34(9): 2716-2732
- 贾玉衡, 钱建平. 2020. 电子探针-电感耦合等离子体质谱法研究不同种类石榴石的稀土元素配分和矿物学特征. *岩矿测试*, 39(6): 886-895
- 金灿海, 范文玉, 张巧, 张海, 沈战武, 高建华. 2013. 中甸浪都铜矿区二长斑岩中锆石的微量元素组成、U-Pb 年龄及地质意义. *大地构造与成矿学*, 37(2): 262-272
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约. *地学前缘*, 24(6): 162-175
- 李方兰, 刘学龙, 周云满, 赵成峰, 王基元, 刘益, 李庆锐, 王海, 李守奎, 陆波德, 曹振梁, 周博文, 符俊. 2022. 云南金厂河铅锌多金属矿床石榴子石 U-Pb 年龄 (502-508 Ma) 及其对成矿时代的限定. *中国地质*, 49(3): 997-999
- 李文昌, 尹光侯, 余海军, 卢映祥, 刘学龙. 2011. 滇西北格咱火山-岩浆弧斑岩成矿作用. *岩石学报*, 27(9): 2541-2552
- 李建康, 李文昌, 王登红, 卢映祥, 尹光侯, 薛顺荣. 2007. 中甸弧燕山晚期成矿事件的 Re-Os 定年及成矿规律研究. *岩石学报*, 23(10): 2415-2422
- 林文蔚, 赵一鸣, 蒋崇俊. 1990. 夕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
- 刘学龙, 李文昌, 张娜. 2016. 云南卓玛成矿斑岩体锆石 U-Pb 年龄及地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 109-117

- 刘益, 孔志岗, 陈港, 邵凤丽, 唐燕文, 孙滨, 杨光树, 蔡金定. 2021. 滇东南官房钨矿床石榴子石原位 LA-SF-ICP-MS U-Pb 定年及地质意义. 岩石学报, 37(3): 847-864
- 刘子龙, 牛小丽. 2019. 云南香格里拉市红山铜矿特征及找矿标志. 云南地质, 38(1): 63-68
- 孟健寅, 杨立强, 吕亮, 高雪, 李建新, 罗跃中. 2013. 滇西北红山铜钼矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其成矿意义. 岩石学报, 29(4): 1214-1222
- 彭惠娟, 张长青, 周云满, 田广, 李建新, 罗跃中, 任俊生, 龙飞. 2012. 云南省中甸红牛铜矿床地质地球化学特征. 中国地质, 39(6): 1743-1758
- 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-红山夕卡岩型铜矿床矿物学特征与成矿作用. 岩石学报, 30(1): 237-256
- 申俊峰, 李胜荣, 黄绍锋, 卿敏, 张华锋, 许博. 2021. 成因矿物学与找矿矿物学研究进展(2010—2020). 矿物岩石地球化学通报, 40(3): 610-623
- 石得凤, 陈新跃, 张术根, 李桂贤. 2015. 福建丁家山铅锌矿床石榴子石特征及成矿意义. 矿物学报, 35(3): 323-330
- 舒立旻, 钟仕俊, 贺玲. 2017. 朱溪钨铜多金属矿床石榴子石特征及其与成矿的关系. 东华理工大学学报(自然科学版), 40(2): 140-148
- 王金良, 王小娟, 刘玉平, 韦文彪, 苏航. 2016. 都龙锌锡矿床夕卡岩石榴子石地球化学特征与成矿-找矿意义. 矿物学报, 36(4): 519-528
- 王鹏, 董国臣, 李雪峰, 陈薇, 李建新, 陶兴雄. 2017. 滇西北红山-红牛铜矿成矿物质源: 矿物学和稳定同位素约束. 地学前缘, 24(6): 176-193
- 王守旭, 张兴春, 冷成彪, 秦朝建, 王外全, 赵茂春. 2008. 中甸红山夕卡岩铜矿稳定同位素特征及其对成矿过程的指示. 岩石学报, 24(3): 480-488
- 王伟, 王敏芳, 刘坤, 郭晓南. 2016. 夕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
- 王新松, 毕献武, 冷成彪, 唐永永, 兰江波, 齐有强, 沈能平. 2011. 滇西北中甸红山 Cu 多金属矿床花岗斑岩锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年及其地质意义. 矿物学报, 31(3): 315-321
- 王一川, 段登飞. 2021. 夕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
- 徐兴旺, 蔡新平, 屈文俊, 宋保昌, 秦克章, 张宝林. 2006. 滇西北红山晚白垩世花岗斑岩型 Cu-Mo 成矿系统及其大地构造学意义. 地质学报, 80(9): 1422-1433
- 杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 曲晓明. 2002. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统. 地球学报, 23(1): 17-24
- 闫国强, 丁俊, 黄勇, 李光明, 王欣欣, 戴婕, 白景国. 2015. 西藏努日铜钨矿床辉钼矿微量元素、稀土元素地球化学特征: 对矿床成矿流体性质的约束. 矿物岩石地球化学通报, 34(3): 564-570
- 应立娟, 唐菊兴, 王登红, 王崴平. 2012. 西藏甲玛超大型铜矿石榴子石特征及成因意义. 地质学报, 86(11): 1735-1747
- 郁凡, 舒启海, 曾庆文, 马星华, 牛旭东, 马绍龙, 李一昕, 邢凯. 2022. 湘南新田岭夕卡岩型钨矿床石榴子石成分特征及其地质意义. 岩石学报, 38(1): 78-90
- 张小兵, 刘永红, 陈子万, 张有荣, 肖高强. 2018. 云南红山-红山牛场铜钼矿区物化探特征及找矿方向. 矿产勘查, 9(1): 148-157
- 张银平, 邵拥军, 熊伊曲, 席振铎, 芦磊, 张敏, 毛禹杰. 2022. 云南个旧锡铜矿集区石榴子石地球化学特征及成矿指示. 矿床地质, 41(4): 682-701
- 周云满, 张长青, 付文超, 刘欢, 解通, 彭惠娟, 董文伟, 陶兴雄. 2020. 滇西北香格里拉市红牛-红山铜矿勘查系统模型. 地质找矿论丛, 35(3): 259-272
- 俎波, 薛春纪, 亚夏尔, 王庆飞, 梁华英, 赵毅, 刘铭涛. 2013. 云南香格里拉红山铜矿硫化物环带及地质意义. 岩石学报, 29(4): 1203-1213

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

附表 1 红牛-红山铜矿石榴子石电子探针分析结果及端元组分
Attached list 1 EPMA data and endmember compositions of garnets from the Hongniu-Hongshan Cu deposit (%)

样号	HSI-29-1(Grt I)										HSI-4-1(Grt II)										HSI-4-1(Grt II)				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-5	1-4	1-3	1-2	1-1	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	3-1	3-2	3-3	3-4
SiO ₂	32.87	33.08	33.83	33.59	33.71	36.68	37.16	35.04	35.28	36.83	37.23	36.50	37.05	34.87	36.99	36.78	34.51	35.76	35.00	35.47	36.78	34.51	35.76	35.00	35.47
TiO ₂	—	—	—	—	0.02	0.23	0.32	—	—	0.10	0.28	0.13	0.37	0.01	0.11	0.19	0.03	0.31	0.12	0.10	0.19	0.03	0.31	0.12	0.10
Al ₂ O ₃	0.11	0.30	2.46	1.52	1.50	8.75	11.19	0.07	0.25	9.94	11.88	8.34	11.14	0.01	10.97	9.58	5.08	11.11	4.46	9.48	9.58	5.08	11.11	4.46	9.48
FeO	33.35	32.70	30.03	30.20	31.02	19.29	17.68	32.64	32.59	19.12	17.08	21.74	17.58	33.19	17.66	19.56	25.89	17.19	26.83	20.15	17.66	25.89	17.19	26.83	20.15
MnO	0.42	0.38	0.49	0.37	0.37	0.37	0.35	0.16	0.16	0.38	0.45	0.29	0.36	0.14	0.41	0.42	0.24	0.34	0.26	0.48	0.41	0.24	0.34	0.26	0.48
MgO	—	—	—	0.03	0.03	0.02	0.04	0.06	0.06	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01
CaO	32.96	33.04	33.21	33.37	33.46	34.84	34.94	33.70	33.68	35.10	35.25	34.81	35.02	33.88	35.20	34.98	34.47	34.96	34.51	34.74	34.98	34.47	34.96	34.51	34.74
Na ₂ O	—	—	—	0.03	0.01	—	—	—	—	—	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	—	—	0.01	0.02	0.01	—	—
K ₂ O	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	0.02	0.02	0.01	—	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	—	—	0.02	—	—	—	—	0.02	—	—	0.03	—	0.02
总计	99.72	99.51	100.1	99.15	100.1	100.2	101.7	101.7	102.0	101.5	102.2	101.9	101.6	102.1	101.4	101.5	100.2	99.74	101.2	100.4	101.5	100.2	99.74	101.2	100.4
Si	2.82	2.83	2.85	2.86	2.85	2.95	2.92	2.92	2.92	2.92	2.91	2.91	2.92	2.90	2.92	2.92	2.85	2.87	2.87	2.86	2.92	2.85	2.87	2.87	2.86
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
Al	0.01	0.03	0.26	0.16	0.16	0.87	1.08	0.01	0.03	0.97	1.13	0.82	1.07	0.00	1.06	0.93	0.53	1.09	0.46	0.94	0.93	0.53	1.09	0.46	0.94
Fe ³⁺	1.80	1.77	1.58	1.64	1.66	1.00	0.84	1.72	1.70	0.95	0.81	1.07	0.85	1.74	0.87	0.97	1.36	0.87	1.40	1.02	0.97	1.36	0.87	1.40	1.02
Fe ²⁺	0.59	0.58	0.54	0.51	0.53	0.30	0.32	0.55	0.56	0.32	0.31	0.38	0.31	0.57	0.30	0.33	0.43	0.29	0.44	0.34	0.33	0.43	0.29	0.44	0.34
Mn	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	3.03	3.03	3.00	3.05	3.03	3.00	2.95	3.01	2.99	2.98	2.95	2.97	2.96	3.02	2.98	2.98	3.05	3.01	3.03	3.00	2.98	3.05	3.01	3.03	3.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
And	99.39	98.32	86.53	91.44	91.70	54.61	44.83	99.49	98.55	50.40	42.51	57.69	45.04	99.94	45.91	51.93	73.37	45.41	76.42	53.23	45.91	51.93	73.37	45.41	76.42
Gro	0.00	0.66	12.12	7.36	7.15	44.38	54.14	0.00	0.70	48.58	56.37	41.42	53.98	0.00	53.02	47.02	25.98	53.52	22.83	45.52	47.02	25.98	53.52	22.83	45.52
Pyrr+Spc+	0.61	1.02	1.35	1.20	1.16	1.01	1.03	0.51	0.76	1.02	1.11	0.89	0.97	0.06	1.08	1.05	0.64	1.08	0.75	1.26	1.08	0.64	1.08	0.75	1.26
Ura+Alm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续附表 1

样品号	HN1-13-2(Grt II)										HN1-13-2(Grt II)					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	3-1	3-2	3-3	3-4
SiO ₂	35.52	35.36	35.58	35.87	34.80	35.28	34.19	35.08	35.14	35.67	34.72	35.92	35.36	35.49	34.62	35.30
TiO ₂	0.76	0.94	0.43	0.35	1.15	0.36	0.48	0.83	0.53	0.43	1.04	0.30	0.33	0.44	0.90	0.43
Al ₂ O ₃	12.83	11.12	15.32	14.80	10.14	13.23	7.42	12.46	12.92	15.41	10.55	15.49	15.61	15.11	9.62	13.55
FeO	14.22	16.69	11.30	11.88	17.84	13.89	21.79	14.67	14.16	11.05	17.10	11.09	10.89	11.59	18.39	13.82
MnO	0.34	0.31	0.42	0.42	0.36	0.33	0.29	0.36	0.37	0.45	0.39	0.48	0.43	0.42	0.38	0.35
MgO	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	0.03	—	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01
CaO	35.62	35.13	35.90	35.65	34.91	35.18	34.93	35.44	35.04	35.84	35.09	35.75	35.98	35.67	35.04	35.59
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	0.01	0.01	—	—	0.03	0.02
K ₂ O	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0.01	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01	0.02	—	0.02	0.01	—	0.01	—
总计	99.32	99.60	98.97	98.99	99.22	98.28	99.11	98.89	98.17	98.89	98.91	99.07	98.64	98.75	98.99	99.07
Si	2.84	2.85	2.83	2.86	2.83	2.85	2.82	2.83	2.85	2.84	2.82	2.85	2.82	2.83	2.83	2.83
Ti	0.05	0.06	0.03	0.02	0.07	0.02	0.03	0.05	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	0.06	0.03
Al	1.25	1.09	1.47	1.42	1.01	1.30	0.76	1.22	1.27	1.48	1.05	1.48	1.50	1.46	0.97	1.32
Fe ³⁺	0.74	0.86	0.59	0.61	0.94	0.72	1.18	0.77	0.74	0.57	0.91	0.57	0.57	0.60	0.99	0.71
Fe ²⁺	0.21	0.26	0.17	0.18	0.28	0.22	0.33	0.21	0.22	0.16	0.25	0.17	0.15	0.18	0.27	0.21
Mn	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	3.05	3.03	3.06	3.04	3.04	3.04	3.09	3.06	3.04	3.05	3.06	3.04	3.07	3.05	3.07	3.06
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
And	39.31	45.42	31.05	31.98	49.64	37.88	62.53	41.09	38.78	30.31	48.39	29.78	30.48	31.62	52.26	37.86
Grt	59.72	53.66	67.91	66.99	49.40	61.20	36.75	57.89	60.21	68.48	50.53	68.94	68.37	67.25	46.69	61.26
Pyr+Spe+	0.97	0.91	1.04	1.03	0.97	0.92	0.72	1.02	1.00	1.22	1.08	1.28	1.14	1.13	1.05	0.88
Ura+Alm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续附表 I

样号	HN1-13-2(Grt I)										HN1-13-1(Grt II)										HN1-13-1(Grt II)														
	4-1	4-2	4-3	4-4	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	3-1	3-2	3-3	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	3-1	3-2	3-3	3-4	
SiO ₂	35.30	34.45	35.14	35.05	34.91	34.85	34.86	35.71	35.51	35.14	35.64	34.76	35.40	35.10	34.55	35.46	34.66	35.30	34.45	35.14	35.05	34.91	34.85	34.86	35.71	35.51	35.14	35.64	34.76	35.40	35.10	34.55	35.46	34.66	
TiO ₂	0.81	1.35	0.27	0.65	0.64	0.75	0.41	0.44	1.01	0.91	0.59	0.13	0.50	1.07	0.54	0.42	1.02	0.81	1.35	0.27	0.65	0.64	0.75	0.41	0.44	1.01	0.91	0.59	0.13	0.50	1.07	0.54	0.42	1.02	
Al ₂ O ₃	13.85	9.28	11.57	10.33	12.37	10.85	9.71	15.06	14.85	11.33	15.94	8.19	13.48	14.82	8.00	14.97	10.23	13.85	9.28	11.57	10.33	12.37	10.85	9.71	15.06	14.85	11.33	15.94	8.19	13.48	14.82	8.00	14.97	10.23	
FeO	13.03	17.65	16.19	17.80	15.08	16.94	18.92	11.80	11.23	15.62	9.66	21.50	13.36	11.17	21.07	11.66	17.77	13.03	17.65	16.19	17.80	15.08	16.94	18.92	11.80	11.23	15.62	9.66	21.50	13.36	11.17	21.07	11.66	17.77	
MnO	0.34	0.33	0.25	0.26	0.41	0.32	0.35	0.38	0.50	0.36	0.52	0.32	0.79	0.54	0.30	0.45	0.37	0.34	0.33	0.25	0.26	0.41	0.32	0.35	0.38	0.50	0.36	0.52	0.32	0.79	0.54	0.30	0.45	0.37	
MgO	0.01	0.03	—	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03	—	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04		
CaO	35.67	35.03	35.53	34.41	35.38	35.03	35.20	35.92	35.29	35.26	35.68	34.63	35.14	34.67	34.74	35.70	35.05	35.67	35.03	35.53	34.41	35.38	35.03	35.20	35.92	35.29	35.26	35.68	34.63	35.14	34.67	34.74	35.70	35.05	
Na ₂ O	—	0.01	—	0.01	—	—	—	0.01	—	0.01	0.03	—	—	—	—	0.02	0.01	—	0.01	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.01
K ₂ O	—	—	—	0.04	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	0.03	0.01	0.04	—	0.02	—	—	0.15	0.17	0.02	0.05	0.01	0.24	—	0.03	0.01	—	0.03	0.01	0.04	—	0.02	—	—	0.15	0.17	0.02	0.05	0.01	0.24	—	0.03	0.01	
总计	99.01	98.16	98.95	98.60	98.82	98.77	99.46	99.32	98.55	98.85	98.09	99.59	98.68	97.62	99.23	98.75	99.15	99.01	98.16	98.95	98.60	98.82	98.77	99.46	99.32	98.55	98.85	98.09	99.59	98.68	97.62	99.23	98.75	99.15	
Si	2.82	2.83	2.84	2.86	2.82	2.83	2.84	2.83	2.84	2.84	2.84	2.85	2.85	2.83	2.84	2.83	2.82	2.82	2.83	2.84	2.86	2.82	2.83	2.84	2.83	2.84	2.84	2.84	2.85	2.85	2.83	2.84	2.83	2.82	
Ti	0.05	0.08	0.02	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.06	0.06	0.04	0.01	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	0.05	0.08	0.02	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.06	0.06	0.04	0.01	0.03	0.06	0.03	0.03	0.06	
Al	1.34	0.94	1.14	1.03	1.22	1.08	0.97	1.45	1.43	1.12	1.53	0.83	1.32	1.44	0.81	1.45	1.02	1.34	0.94	1.14	1.03	1.22	1.08	0.97	1.45	1.43	1.12	1.53	0.83	1.32	1.44	0.81	1.45	1.02	
Fe ³⁺	0.68	0.98	0.86	0.91	0.80	0.89	1.00	0.61	0.58	0.83	0.51	1.12	0.70	0.56	1.12	0.61	0.94	0.68	0.98	0.86	0.91	0.80	0.89	1.00	0.61	0.58	0.83	0.51	1.12	0.70	0.56	1.12	0.61	0.94	
Fe ²⁺	0.19	0.23	0.24	0.30	0.22	0.26	0.29	0.18	0.17	0.22	0.13	0.36	0.20	0.19	0.33	0.17	0.27	0.19	0.23	0.24	0.30	0.22	0.26	0.29	0.18	0.17	0.22	0.13	0.36	0.20	0.19	0.33	0.17	0.27	
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.05	0.04	0.02	0.03	0.03	
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca	3.06	3.09	3.08	3.01	3.06	3.05	3.07	3.05	3.02	3.06	3.05	3.04	3.03	3.00	3.06	3.05	3.05	3.06	3.09	3.08	3.01	3.06	3.05	3.07	3.05	3.02	3.06	3.05	3.04	3.03	3.00	3.06	3.05	3.05	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	
And	36.06	52.06	45.18	47.77	42.31	47.19	52.86	32.03	30.43	44.00	27.02	58.83	36.89	29.78	59.08	32.11	50.06	36.06	52.06	45.18	47.77	42.31	47.19	52.86	32.03	30.43	44.00	27.02	58.83	36.89	29.78	59.08	32.11	50.06	
Gro	63.09	46.89	54.18	51.42	56.56	51.88	46.25	67.03	67.79	54.39	71.64	40.13	61.15	68.02	40.10	66.59	48.83	63.09	46.89	54.18	51.42	56.56	51.88	46.25	67.03	67.79	54.39	71.64	40.13	61.15	68.02	40.10	66.59	48.83	
Pyrr+Spe+	0.86	1.04	0.63	0.81	1.12	0.94	0.89	0.94	1.77	1.61	1.35	1.04	1.96	2.19	0.83	1.30	1.10	0.86	1.04	0.63	0.81	1.12	0.94	0.89	0.94	1.77	1.61	1.35	1.04	1.96	2.19	0.83	1.30	1.10	
Ura+Alm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注：“—”低于检出限；基于 12 个氧原子为标准计算。

附表 2 红牛-红山铜矿石榴子石 LA-ICP-MS 微量元素分析结果
 Attached list 2 LA-ICP-MS results of garnets contents of trace elements from the Hongniu-Hongshan Cu deposit ($\times 10^{-6}$)

样号	HSI-29-1-1							HSI-29-1-2							HSI-29-1-3							HSI-4-1-1								
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
Mg	507	1000	260	1319	983	1125	819	556	4.90	8.40	282	337	402	1250	778	364	751	597	423	245	231	369	402	345	330	155				
Ca	225200	220700	221600	223000	222100	220700	231000	230900	229300	238300	248400	245300	241300	244200	230000	244800	245000	242400	259000	235500	241400	241000	253300	245300	247200	244800				
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.00	—	—	—	—	—	5.00	2.30	—	—	—	—	1.27				
Ti	12.5	463	—	74.0	18.2	—	—	12.7	8.10	—	25.0	101	—	973	371	—	14.8	27.9	9.30	860	2592	—	19.0	15.9	66.0	541				
V	3.14	13.8	2.17	7.70	2.56	—	0.85	9.00	—	—	8.66	10.3	2.76	20.8	18.4	1.36	4.15	11.8	3.37	80.3	231	3.11	6.53	5.50	11.0	74.0				
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Mn	4490	3128	3540	2743	3105	2459	3343	2426	3322	3329	2701	2738	2393	2435	3560	3180	2784	2849	2868	2270	2500	1176	1240	1163	1272	3066				
Fe	214800	181600	190700	193700	202300	201900	212400	199500	210200	222900	206600	210300	215700	198800	196600	201800	215200	200300	197400	146600	113700	216000	220000	211300	215800	126200				
Co	1.42	—	0.92	—	0.63	0.27	0.72	—	—	—	—	—	0.25	—	0.78	0.74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Ni	1.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.90				
Cu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Rb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Sr	0.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Y	5.91	18.1	10.1	5.20	5.90	0.60	0.93	0.98	—	—	—	—	—	29.9	13.5	3.51	1.19	2.39	0.54	23.3	72.5	—	—	—	—	22.7				
Zr	—	41.5	—	5.60	—	—	—	—	—	—	2.10	—	—	108	31.1	—	—	—	—	27.6	59.0	—	—	—	—	8.60				
Nb	—	2.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.58	1.70	—	—	—	—	4.20	19.4	—	—	—	—	7.51				
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Cs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Hf	—	0.88	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.41	0.57	—	—	—	—	1.49	1.65	—	—	—	—	—				
Ta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.32	—	—	—	—	—	0.14	0.48	—	—	—	—	—				
W	1190	392	840	430	432	564	289	150	783	757	1331	1000	1034	1050	536	880	392	139	786	59.0	0.87	1023	625	1368	1065	0.98				
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.34	0.34	1.66	—	0.11	—	0.32	0.24	—	—	—	—	—	—				
Th	0.13	1.21	0.29	0.84	0.49	0.23	0.31	0.60	—	—	0.73	0.65	0.11	2.44	0.89	0.09	0.20	0.69	0.10	2.10	—	0.04	0.15	0.15	—	0.15				
U	20.2	10.4	23.4	3.82	17.6	11.8	16.3	5.82	3.80	2.41	27.2	19.9	16.4	18.9	4.09	14.8	10.2	8.37	34.2	4.45	0.76	2.24	3.32	3.34	2.80	0.40				

续附表 2

样品号	HN1-13-2-3							HN1-13-2-5							HN1-13-1-1							HN1-13-1-2																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7															
Mg	143	138	139	133	235	157	125	209	134	139	120	120	441	127	131	92.0	191	138	150	156	161	179	109	226800	231200	231700	236500	238000	227500	229800	235700	235900	236600	237600	242000	247100	249900	251200	240500	246100	249000	256000	259600	258000	254800	249700
Ca	1.03	—	—	—	12.1	—	1.78	2.00	4.61	3.42	—	1.45	49.8	10.9	5.28	—	3.95	—	1.20	—	—	6.02	—	1912	1762	1920	1033	7110	2141	3670	6520	4220	3960	2158	1598	6290	5310	3410	825	4230	2033	1769	1692	1393	2032	858
Ti	154	140	157	158	117	138	270	181	268	283	137	469	195	158	170	15.2	268	71.2	111	73.4	87.0	194	132	—	—	—	—	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	3039	3292	2995	3492	2295	3268	2837	2514	2700	4110	2250	2030	2674	2205	2626	2604	3636	3050	3651	3580	3631	2191	3138	67800	62900	69200	64800	108900	61300	84600	108600	74300	73300	116900	124000	90300	103500	99500	85000	60900	64400	64100	61000	62000	114800	81300
Fe	—	—	—	—	1.18	—	0.70	0.97	0.78	1.04	—	0.86	1.36	1.23	—	—	—	—	—	—	—	0.65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	—	0.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	10.3	9.30	10.4	11.0	50.2	9.90	41.2	60.8	8.40	12.7	19.2	63.0	64.9	41.0	36.0	3.08	120	8.30	11.7	15.4	19.4	15.0	20.7	68.8	65.1	79.1	34.7	107	55.0	62.2	138	88.3	53.7	57.0	47.3	2200	180	130	44.5	227	35.3	40.2	32.2	23.7	108	11.8
Zr	5.73	11.0	7.50	5.55	15.8	10.9	13.9	20.0	5.60	3.72	10.5	8.60	11.5	19.8	14.0	5.30	10.1	7.70	6.70	9.00	6.40	9.10	7.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mo	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs	0.09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hf	2.68	1.70	2.01	1.02	3.44	2.48	2.20	4.91	3.27	2.81	1.52	0.94	52.4	6.20	4.91	0.97	8.30	1.44	0.64	—	0.27	2.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ta	0.32	0.59	0.37	0.27	1.98	0.99	0.86	1.78	0.18	0.15	0.59	0.19	3.85	3.10	1.07	0.24	0.69	0.47	0.30	—	0.13	0.48	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
W	1.50	1.68	1.25	0.91	2.32	1.24	1.88	1.83	1.43	1.24	1.51	0.70	1.08	6.46	2.07	0.72	8.00	15.9	7.50	13.4	8.90	0.61	1.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	1.07	—	—	—	—	—	—	1.55	3.67	2.17	—	—	—	0.09	—	—	—	1.47	—	1.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	—	—	—	—	0.24	—	0.11	0.31	—	—	—	—	5.50	0.13	0.08	—	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U	—	—	—	—	2.10	—	0.20	1.28	—	—	0.16	0.18	14.2	0.84	0.33	0.06	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注:“—”低于检出限。

附表 3 红牛-红山铜矿石榴子石 LA-ICP-MS 稀土元素分析结果
Attached list 3 LA-ICP-MS results of garnets contents of REEs from the Hongniu-Hongshan Cu deposit ($\times 10^{-6}$)

样号 点号	HSL-29-1-1(Grt I)								HSL-29-1-2(Grt I)								HSL-29-1-3(Grt II)								HSL-4-1-1(Grt II)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
La	47.2	15.9	18.9	7.14	18.5	10.3	6.06	2.14	11.7	11.3	12.5	11.4	9.68	17.4	10.0	22.9	9.36	2.06	12.7	17.4	17.4	17.9	18.5	17.8											
Ce	107	44.7	55.3	11.0	53.8	32.7	28.9	13.3	8.73	8.27	34.4	35.9	34.4	84.5	19.1	49.0	26.3	14.5	58.4	35.4	43.9	49.5	39.6												
Pr	11.2	5.88	7.36	1.37	6.60	2.99	2.79	2.50	0.36	0.25	2.90	4.23	2.87	10.8	2.54	4.84	2.65	3.00	8.55	1.74	2.60	2.84	2.37												
Nd	30.5	17.2	25.7	6.00	21.1	5.16	5.69	7.90	0.38	—	4.85	12.4	4.25	23.0	8.20	15.2	7.45	12.1	27.4	2.02	3.35	4.85	5.20												
Sm	2.20	2.34	5.16	1.16	2.79	—	0.79	0.85	—	—	0.39	—	—	1.52	1.74	1.96	0.86	1.12	2.28	—	—	—	0.64												
Eu	4.77	2.92	9.59	0.63	4.89	0.59	0.89	3.91	—	—	0.53	0.82	0.38	1.07	1.54	5.15	1.66	4.74	9.86	—	—	0.13	—												
Gd	1.30	2.51	4.55	0.79	2.13	—	0.35	—	—	—	—	—	—	2.25	1.93	1.97	0.47	0.77	0.66	—	—	—	—												
Tb	0.12	0.49	0.56	0.15	0.23	—	0.06	0.08	—	—	—	—	—	0.39	0.39	0.16	—	—	0.10	—	—	—	—												
Dy	1.09	2.60	2.84	0.66	1.24	—	—	—	—	—	—	—	—	3.50	2.19	0.49	0.39	—	—	—	—	—	—												
Ho	0.20	0.49	0.35	0.13	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—	0.67	0.41	—	—	0.08	—	—	—	—	—												
Er	0.39	1.63	0.43	0.29	0.39	—	—	—	—	—	—	—	—	2.47	1.23	—	—	0.13	—	—	—	—	0.12												
Tm	—	0.16	0.08	0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.40	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—												
Yb	—	1.15	—	0.32	0.37	—	—	—	—	—	—	—	—	2.27	0.95	—	—	0.27	—	—	—	—	—												
Lu	—	0.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.38	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—												
ΣREE	206	98.1	131	29.7	112	51.7	45.5	30.7	21.2	19.8	55.1	65.2	51.6	150	50.5	102	49.1	38.8	120	56.6	67.7	75.9	65.7												
LREE	203	88.9	122	27.3	108	51.7	45.1	30.6	21.2	19.8	55.1	65.2	51.6	138	43.2	99.1	48.3	37.5	119	56.6	67.7	75.9	65.6												
HREE	3.10	9.20	8.82	2.40	4.60	0.00	0.41	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.3	7.34	2.62	0.86	1.24	0.76	0.00	0.00	0.00	0.12												
LREE	65.6	9.67	13.8	11.3	23.4	—	110	408	—	—	—	—	—	11.2	5.88	37.9	56.1	30.2	158	—	—	—	560												
HREE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
La _N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Yb _N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
δEu	7.94	3.66	5.92	1.90	5.90	—	4.47	24.3	—	—	11.09	—	—	1.77	2.56	7.93	7.24	14.8	18.8	—	—	—	—												
δCe	1.10	1.13	1.15	0.80	1.19	1.43	1.72	1.23	0.53	0.54	1.35	1.27	1.58	1.48	0.90	1.09	1.28	1.18	1.33	1.26	1.40	1.50	1.30												

续附表 3

样号 点号	HS1-4-1-1 (Grt II)										HS1-4-1-2(Grt II)										HS1-4-1-3(Grt II)																				
	13	14	15	16	17	18	19	20	2	7	2	4	5	—	—	—	—	—	—	—	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La	23.3	21.3	20.5	19.0	23.3	19.4	23.0	32.6	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	0.18	0.13	0.16	0.17	0.12	0.21	0.23	0.19	0.21	0.25	0.23	0.18	0.13	0.16	0.17	0.12	0.21	0.23	0.19	0.21	0.25
Ce	45.6	46.0	42.2	60.5	72.6	54.3	47.5	46.8	2.81	1.31	2.62	0.92	1.31	2.79	2.66	2.78	3.07	3.45	3.15	3.70	2.96	2.74	2.79	2.66	2.78	3.07	3.45	3.15	3.64	4.07	3.70	2.96	2.74	2.79	2.66	2.78	3.07	3.45	3.15	3.64	4.07
Pr	2.01	2.01	2.00	4.57	4.84	3.23	2.07	1.63	1.45	0.64	1.25	0.42	0.70	1.48	1.06	1.07	1.12	1.27	1.17	1.48	1.06	1.02	0.95	1.02	1.07	1.12	1.27	1.17	1.36	1.44	1.48	1.06	1.02	0.95	1.02	1.07	1.12	1.27	1.17	1.36	1.44
Nd	2.03	1.74	2.00	8.65	5.39	4.11	2.37	1.29	13.2	7.14	12.8	4.32	7.30	12.5	9.29	8.86	9.26	10.5	10.4	12.5	9.29	8.86	7.93	8.74	8.55	9.26	10.5	10.4	11.3	13.1	12.5	9.29	8.86	7.93	8.74	8.55	9.26	10.5	10.4	11.3	13.1
Sm	0.03	0.03	0.10	0.40	0.18	0.09	0.01	—	8.60	5.14	7.32	3.45	6.80	7.70	4.85	4.93	5.80	5.98	6.32	7.70	4.85	4.93	5.03	5.47	4.80	5.80	5.98	5.63	6.32	6.76	7.70	4.85	4.93	5.03	5.47	4.80	5.80	5.98	5.63	6.32	6.76
Eu	0.08	0.02	0.06	0.20	0.09	0.05	0.03	0.03	1.70	1.62	2.22	1.04	1.43	2.13	1.30	1.69	1.56	1.66	1.83	2.13	1.30	1.69	1.30	1.32	1.30	1.56	1.66	1.35	1.76	1.83	2.13	1.30	1.69	1.30	1.32	1.30	1.56	1.66	1.35	1.76	1.83
Gd	—	—	0.06	0.30	0.13	0.08	0.11	—	13.5	6.20	9.31	4.90	8.00	10.1	6.67	6.11	5.86	7.42	7.78	10.1	6.67	6.11	5.56	6.90	6.27	5.86	7.42	7.67	7.64	7.78	10.1	6.67	6.11	5.56	6.90	6.27	5.86	7.42	7.67	7.64	7.78
Tb	—	0.02	—	—	—	0.02	—	—	2.03	0.85	1.40	0.76	1.18	1.63	0.96	0.77	0.88	1.03	1.10	1.63	0.96	0.77	0.88	1.06	1.03	0.91	1.03	1.26	1.03	1.10	1.63	0.96	0.77	0.88	1.06	1.03	0.91	1.03	1.26	1.03	1.10
Dy	—	—	0.07	0.04	—	—	—	0.03	13.3	5.12	8.62	4.47	6.29	9.12	6.15	4.76	5.08	6.21	7.12	9.12	6.15	4.76	5.08	6.70	5.71	4.76	6.21	7.12	5.60	5.80	9.12	6.15	4.76	5.08	6.70	5.71	4.76	6.21	7.12	5.60	5.80
Ho	—	—	—	—	—	—	—	0.01	2.61	0.86	1.58	0.90	1.15	1.67	1.10	0.92	0.99	1.12	1.09	1.67	1.10	0.92	0.99	1.28	1.12	0.88	1.15	1.35	0.92	1.09	1.67	1.10	0.92	0.99	1.28	1.12	0.88	1.15	1.35	0.92	1.09
Er	0.06	—	—	—	—	—	0.05	—	7.24	2.13	4.27	1.83	3.74	4.64	3.20	2.14	2.78	3.16	2.60	4.64	3.20	2.14	2.78	3.54	3.36	2.17	3.16	3.75	2.54	2.60	4.64	3.20	2.14	2.78	3.54	3.36	2.17	3.16	3.75	2.54	2.60
Tm	—	—	—	—	—	—	—	—	0.98	0.23	0.66	0.31	0.34	0.60	0.43	0.36	0.40	0.38	0.35	0.60	0.43	0.36	0.40	0.45	0.41	0.27	0.38	0.59	0.31	0.35	0.60	0.43	0.36	0.40	0.45	0.41	0.27	0.38	0.59	0.31	0.35
Yb	—	—	—	—	—	—	0.02	—	7.27	1.57	3.62	1.82	3.21	4.28	3.37	2.62	2.46	2.59	2.59	4.28	3.37	2.62	2.46	3.33	3.13	2.03	2.59	3.70	2.49	2.59	4.28	3.37	2.62	2.46	3.33	3.13	2.03	2.59	3.70	2.49	2.59
Lu	—	—	0.01	—	—	—	—	0.01	0.98	0.22	0.42	0.28	0.28	0.60	0.51	0.29	0.32	0.36	0.37	0.60	0.51	0.29	0.32	0.45	0.42	0.28	0.36	0.49	0.37	0.37	0.60	0.51	0.29	0.32	0.45	0.42	0.28	0.36	0.49	0.37	0.37
ΣREE	73.1	71.1	67.0	93.7	107	81.3	75.2	82.4	75.8	33.0	56.1	25.4	41.7	60.4	42.0	37.3	38.2	45.5	49.1	60.4	42.0	37.3	36.6	43.1	40.1	38.2	45.4	47.8	45.5	49.1	60.4	42.0	37.3	36.6	43.1	40.1	38.2	45.4	47.8	45.5	49.1
LREE	73.1	71.1	66.8	93.3	106	81.2	75.0	82.4	27.9	15.9	26.2	10.2	17.5	27.8	19.6	19.4	21.0	23.1	24.6	27.8	19.6	19.4	18.2	19.4	18.6	21.0	23.1	21.9	24.6	27.5	27.8	19.6	19.4	18.2	19.4	18.6	21.0	23.1	21.9	24.6	27.5
HREE	0.06	0.02	0.14	0.34	0.13	0.09	0.18	0.05	47.9	17.2	29.9	15.3	24.2	32.6	22.4	18.0	18.5	22.3	20.9	32.6	22.4	18.0	18.5	23.7	21.5	17.2	22.3	25.9	20.9	21.7	32.6	22.4	18.0	18.5	23.7	21.5	17.2	22.3	25.9	20.9	21.7
LREE HREE	1282	4739	464	275	851	873	412	1525	0.58	0.92	0.88	0.66	0.73	0.85	0.88	1.08	0.82	0.84	1.27	0.85	0.88	1.08	0.98	0.82	0.87	1.23	1.03	0.84	1.18	1.27	0.85	0.88	1.08	0.98	0.82	0.87	1.23	1.03	0.84	1.18	1.27
La _N Yb _N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
δEu	13.1	4.46	1.99	1.69	1.82	1.60	1.55	—	0.48	0.88	0.82	0.77	0.59	0.74	0.70	0.94	0.72	0.63	0.77	0.74	0.70	0.94	0.75	0.66	0.72	0.81	0.76	0.63	0.77	0.77	0.74	0.70	0.94	0.75	0.66	0.72	0.81	0.76	0.63	0.77	0.77
δCe	1.25	1.35	1.28	1.54	1.59	1.53	1.30	0.99	0.58	0.64	0.65	0.68	0.58	0.73	0.81	0.79	0.77	0.78	0.82	0.73	0.81	0.79	0.85	0.76	0.77	0.79	0.79	0.78	0.78	0.82	0.73	0.81	0.79	0.85	0.76	0.77	0.79	0.79	0.78	0.78	0.82

续附表 3

样号	HN1-13-2-5(Grt I)															HN1-16-1(Grt I)															HN1-13-2-1(Grt II)						
	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	7												
La	—	—	—	0.05	—	0.02	0.02	0.04	0.12	0.05	0.04	0.11	0.16	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
Ce	0.40	2.11	2.56	0.87	0.75	1.15	0.41	1.46	1.64	2.84	1.64	1.50	1.59	1.53	2.67	2.13	2.81	2.81	1.68	3.62	1.27	0.56	—	5.72	—												
Pr	—	0.92	1.01	0.32	0.33	0.50	0.21	0.58	0.82	1.17	0.76	0.47	0.82	0.71	0.66	1.31	0.91	1.53	0.70	1.89	0.62	0.22	0.12	2.35	—												
Nd	2.03	7.90	11.9	3.77	3.44	4.30	2.21	7.39	9.14	14.5	7.55	5.24	8.80	8.14	7.31	14.6	10.4	18.8	6.40	22.6	6.50	2.32	1.34	28.7	1.14												
Sm	1.35	4.74	9.30	3.26	2.30	2.79	2.01	5.22	5.10	7.90	4.77	3.38	4.69	4.39	4.77	7.90	5.42	8.45	4.80	10.5	4.95	2.07	1.00	15.7	—												
Eu	0.29	0.95	1.14	0.47	0.40	0.36	0.27	0.75	0.80	1.07	0.66	0.38	0.61	0.61	0.64	0.73	0.79	0.84	1.09	2.31	1.11	0.32	—	2.69	0.45												
Gd	2.29	5.04	13.7	2.39	2.23	2.99	2.80	4.23	5.46	6.19	4.33	3.79	4.22	3.75	4.14	5.93	4.09	6.13	5.80	8.80	5.80	3.36	1.83	15.0	1.74												
Tb	0.34	0.61	2.59	0.40	0.38	0.43	0.50	0.71	0.62	0.94	0.55	0.55	0.62	0.49	0.50	0.74	0.50	0.85	1.02	1.20	1.05	0.80	0.25	2.09	0.28												
Dy	2.63	4.61	13.2	2.51	2.14	2.65	2.34	3.52	3.21	4.89	2.82	3.33	3.30	1.99	2.80	3.37	2.97	3.86	7.90	6.19	6.80	6.10	2.86	12.2	3.03												
Ho	0.40	0.75	2.57	0.51	0.42	0.52	0.51	0.69	0.66	0.98	0.62	0.55	0.45	0.42	0.53	0.61	0.57	0.69	1.42	1.36	1.72	1.28	0.47	2.26	0.65												
Er	1.16	2.04	6.10	1.18	1.35	1.35	1.10	1.63	1.78	2.31	1.35	1.37	1.34	1.18	1.09	1.55	1.47	1.76	4.88	4.31	5.75	4.22	1.62	5.84	2.98												
Tm	0.17	0.30	0.67	0.18	0.18	0.24	0.16	0.24	0.23	0.29	0.17	0.14	0.20	0.19	0.20	0.16	0.19	0.18	0.66	0.56	0.92	0.70	0.35	0.99	0.51												
Yb	1.53	1.29	3.94	1.24	1.28	1.30	1.25	1.47	1.63	1.91	1.23	1.50	1.30	0.94	0.94	1.24	1.39	1.38	5.67	4.18	6.19	5.42	1.91	7.50	3.31												
Lu	0.19	0.17	0.43	0.24	0.16	0.18	0.22	0.26	0.30	0.26	0.17	0.14	0.10	0.12	0.09	0.13	0.18	0.17	0.94	0.75	1.47	1.04	0.25	1.12	0.41												
ΣREE	12.8	31.4	69.1	17.4	15.4	18.8	14.0	28.2	31.4	45.4	26.7	21.6	28.1	24.6	25.3	41.1	31.1	47.6	43.0	68.5	44.2	28.4	12.0	102	14.5												
LREE	4.07	16.6	25.9	8.74	7.22	9.12	5.14	15.4	17.5	27.6	15.4	10.3	16.5	15.5	15.0	27.3	19.8	32.6	14.7	41.2	14.5	5.49	2.46	55.5	1.59												
HREE	8.71	14.8	43.2	8.64	8.14	9.66	8.88	12.8	13.9	17.8	11.2	11.4	11.5	9.08	10.3	13.7	11.4	15.0	28.3	27.4	29.7	22.9	9.54	47.0	12.9												
LREE	0.47	1.12	0.60	1.01	0.89	0.94	0.58	1.21	1.26	1.55	1.37	0.90	1.43	1.71	1.45	1.99	1.74	2.17	0.52	1.51	0.49	0.24	0.26	1.18	0.12												
HREE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
La _N	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.06	0.04	0.02	0.09	0.06	0.04	0.09	0.08	0.12	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00												
Yb _N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
δEu	0.50	0.59	0.31	0.49	0.53	0.38	0.35	0.47	0.46	0.45	0.44	0.32	0.41	0.45	0.43	0.31	0.49	0.34	0.63	0.71	0.63	0.37	0.00	0.53	1.83												
δCe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—												
δCe	0.71	0.79	0.79	0.79	0.72	0.70	0.58	0.77	0.61	0.72	0.65	0.49	0.54	0.68	0.70	0.61	0.69	0.55	0.75	0.56	0.64	0.78	0.00	0.71	—												

续附表 3

样号	HN1-13-2-2(Grt II)							HN1-13-2-3(Grt II)							HN1-13-2-4(Grt II)							HN1-13-1-(Grt II)				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	
La	—	0.25	—	—	0.34	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—	—	0.37	—	—	—	—	0.33	—	0.12	0.23	—	—
Ce	0.97	3.07	0.66	2.48	4.84	0.53	0.30	0.16	0.18	—	—	4.90	0.18	1.26	5.30	0.30	0.29	0.34	0.51	5.45	0.67	2.17	3.10	1.92	0.45	
Pr	0.66	1.63	0.21	1.35	2.52	0.26	—	—	0.10	—	2.41	—	—	0.50	2.48	0.13	—	—	0.17	2.78	0.37	1.03	1.59	0.91	0.20	
Nd	4.30	17.5	3.62	17.8	25.2	1.88	1.23	0.91	0.86	0.64	0.74	28.2	0.68	6.59	26.1	1.14	1.67	1.22	1.27	28.1	3.34	10.7	17.7	8.80	1.93	
Sm	2.60	10.0	2.17	9.20	15.0	1.42	0.98	0.71	0.61	—	—	12.6	—	3.09	15.6	0.90	1.05	1.02	—	17.1	3.11	6.00	8.60	4.48	0.73	
Eu	0.69	1.96	0.64	2.29	2.79	—	0.30	0.21	0.26	0.25	0.30	2.67	0.32	0.86	2.75	0.38	0.29	0.33	0.49	2.79	0.58	1.49	2.32	1.10	—	
Gd	2.70	9.60	2.08	8.90	13.9	1.67	1.51	0.68	1.16	1.05	1.32	11.2	1.03	4.26	14.1	2.11	2.48	2.58	1.87	15.5	4.26	7.20	7.90	5.80	0.60	
Tb	0.62	1.42	0.42	1.23	1.72	0.28	0.22	0.16	0.14	0.23	0.20	1.51	0.14	0.88	1.76	0.41	0.51	0.49	0.31	1.85	0.65	1.54	0.80	1.02	0.11	
Dy	3.13	8.80	2.38	7.10	9.70	2.83	2.28	1.38	1.61	2.09	1.51	8.97	1.85	6.18	10.9	3.53	3.38	3.11	2.34	10.6	3.87	9.70	6.81	6.18	0.76	
Ho	0.63	1.59	0.34	1.33	2.07	0.50	0.37	0.26	0.28	0.31	0.30	1.69	0.35	1.28	2.01	0.87	0.87	0.62	0.53	2.24	0.79	2.05	1.30	1.22	0.15	
Er	1.95	4.17	1.41	4.46	5.24	1.50	1.33	0.92	0.79	0.98	1.00	5.30	1.47	4.78	6.17	3.07	2.76	2.32	2.14	4.93	2.00	8.96	4.89	3.64	0.36	
Tm	0.25	0.73	—	0.68	0.81	0.28	0.24	0.13	0.13	0.16	0.21	0.74	0.16	0.88	0.79	0.32	0.39	0.37	0.33	0.83	0.21	1.29	0.70	0.45	—	
Yb	2.93	5.14	0.97	5.82	6.60	2.05	1.93	1.49	1.29	1.47	0.90	4.77	1.45	6.95	6.58	3.08	4.01	2.84	2.14	4.61	1.90	9.90	5.64	3.39	—	
Lu	0.44	0.98	0.16	0.90	0.97	0.34	0.38	0.22	0.17	0.22	0.16	0.89	0.31	1.48	1.01	0.60	0.77	0.51	0.33	0.93	0.18	1.77	1.11	0.47	—	
ΣREE	21.9	66.8	15.1	63.5	91.7	13.5	11.1	7.23	7.49	7.50	6.64	86.0	7.95	39.0	95.9	16.8	18.5	15.8	12.4	98.0	21.9	63.9	62.7	39.4	5.29	
LREE	9.22	34.4	7.30	33.1	50.7	4.09	2.81	1.99	1.92	0.99	1.04	51.0	1.18	12.3	52.6	2.85	3.30	2.91	2.44	56.6	8.07	21.5	33.5	17.2	3.31	
HREE	12.7	32.4	7.76	30.4	41.0	9.45	8.26	5.24	5.57	6.51	5.60	35.1	6.77	26.7	43.3	14.0	15.2	12.8	9.99	41.5	13.9	42.4	29.2	22.2	1.99	
LREE	0.73	1.06	0.94	1.09	1.24	0.43	0.34	0.38	0.34	0.15	0.19	1.45	0.17	0.46	1.21	0.20	0.22	0.23	0.24	1.36	0.58	0.51	1.15	0.78	1.66	
HREE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
La _N	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.01	0.04	0.00	—	
Yb _N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
δEu	0.79	0.60	0.91	0.76	0.58	0.00	0.75	0.91	0.94	1.70	1.61	0.67	2.20	0.72	0.56	0.81	0.53	0.60	1.86	0.51	0.49	0.69	0.85	0.66	0.00	
δCe	0.46	0.55	0.98	0.57	0.57	0.64	—	—	—	0.00	0.61	—	—	0.78	0.63	0.71	—	—	0.92	0.58	0.56	0.63	0.57	0.66	0.72	

续附表 3

样号	HN1-13-1-2(Grt II)							HN1-13-1-4(Grt II)							HN1-13-1-5(Grt II)							HN1-13-1-6(Grt II)										
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
La	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.15	1.81	0.13	0.03	0.25	0.17	0.11	0.30	0.17	0.17	0.17	0.06	0.26	0.37	0.11	0.28	0.03	0.06	0.26	0.37	0.11	0.28	0.03	
Ce	0.26	0.21	0.26	—	0.19	0.44	0.31	0.11	2.16	7.80	0.93	0.22	3.96	2.40	1.66	5.18	3.24	2.40	2.40	0.93	1.90	1.38	1.54	1.18	0.32	0.93	1.90	1.38	1.54	1.18	0.32	
Pr	0.11	0.11	0.17	—	—	0.20	0.19	0.06	1.05	1.75	0.41	0.06	1.97	1.16	0.79	2.88	1.64	1.16	1.16	0.44	0.69	0.31	0.74	0.24	0.12	0.44	0.69	0.31	0.74	0.24	0.12	
Nd	1.53	1.11	1.20	1.29	1.04	1.56	1.51	0.37	11.7	13.2	4.26	0.58	20.9	13.1	10.5	30.8	18.3	13.1	13.1	4.95	6.72	1.97	8.84	1.74	1.18	4.95	6.72	1.97	8.84	1.74	1.18	
Sm	2.40	1.17	1.33	—	1.23	1.07	1.48	0.21	7.39	6.59	2.77	0.52	10.8	8.15	5.98	13.0	8.57	8.15	8.15	2.80	4.06	0.86	4.59	0.87	0.74	2.80	4.06	0.86	4.59	0.87	0.74	
Eu	0.46	0.42	0.20	0.21	0.28	0.43	0.52	0.17	1.39	1.59	0.72	0.21	2.37	1.70	1.44	3.12	2.00	1.70	1.70	0.86	0.99	0.22	1.06	0.24	0.27	0.86	0.99	0.22	1.06	0.24	0.27	
Gd	5.70	1.44	1.14	2.81	2.26	1.31	2.14	0.63	6.88	6.44	3.29	0.79	9.01	7.73	5.18	8.26	6.68	7.73	7.73	3.14	4.67	1.49	4.37	1.55	1.46	3.14	4.67	1.49	4.37	1.55	1.46	
Tb	1.79	0.28	0.28	0.43	0.52	0.18	0.44	0.12	1.03	0.98	0.57	0.17	1.12	1.01	0.67	0.74	0.87	1.01	1.01	0.54	0.79	0.28	0.70	0.30	0.30	0.54	0.79	0.28	0.70	0.30	0.30	
Dy	14.8	1.64	1.61	3.17	3.78	1.99	3.41	1.28	6.16	6.77	4.19	1.18	5.33	5.31	4.01	3.23	4.49	5.31	5.31	3.44	5.29	2.13	4.35	2.23	2.34	3.44	5.29	2.13	4.35	2.23	2.34	
Ho	3.47	0.30	0.42	0.51	0.75	0.63	0.64	0.30	1.34	1.43	0.87	0.36	0.79	0.96	0.68	0.43	0.76	0.96	0.96	0.83	1.12	0.50	0.89	0.45	0.48	0.83	1.12	0.50	0.89	0.45	0.48	
Er	12.5	0.76	1.12	1.56	1.53	1.37	1.51	0.92	3.96	4.55	2.83	1.16	2.14	2.49	1.93	0.90	2.01	2.49	2.49	2.41	3.53	1.70	2.89	1.57	1.35	2.41	3.53	1.70	2.89	1.57	1.35	
Tm	1.88	—	0.17	0.23	0.19	0.25	0.27	0.20	0.65	0.78	0.53	0.16	0.24	0.34	0.28	0.09	0.24	0.34	0.34	0.38	0.61	0.27	0.44	0.26	0.22	0.38	0.61	0.27	0.44	0.26	0.22	
Yb	12.0	0.31	1.59	1.29	1.38	2.53	2.48	1.57	4.60	6.28	3.89	1.70	1.42	2.24	2.30	0.51	1.98	2.24	2.24	3.26	4.47	2.66	3.64	1.92	1.62	3.26	4.47	2.66	3.64	1.92	1.62	
Lu	1.67	—	0.18	—	0.21	0.36	0.29	0.25	0.82	1.02	0.79	0.26	0.21	0.33	0.39	0.09	0.34	0.33	0.33	0.53	0.66	0.45	0.57	0.30	0.26	0.53	0.66	0.45	0.57	0.30	0.26	
ΣREE	58.6	7.75	9.68	11.5	13.4	12.3	15.2	6.20	49.3	61.0	26.2	7.41	60.5	47.1	35.9	69.5	51.3	47.1	47.1	24.5	35.7	14.6	34.7	13.1	10.7	24.5	35.7	14.6	34.7	13.1	10.7	
LREE	4.75	3.02	3.16	1.50	2.74	3.70	4.01	0.93	23.9	32.7	9.21	1.64	40.3	26.7	20.5	55.3	33.9	26.7	26.7	10.0	14.6	5.12	16.9	4.56	2.66	10.0	14.6	5.12	16.9	4.56	2.66	
HREE	53.8	4.73	6.51	9.99	10.6	8.62	11.2	5.26	25.4	28.3	17.0	5.77	20.2	20.4	15.4	14.2	17.4	20.4	20.4	14.5	21.1	9.49	17.8	8.58	8.04	14.5	21.1	9.49	17.8	8.58	8.04	
LREE HREE	0.09	0.64	0.49	0.15	0.26	0.43	0.36	0.18	0.94	1.16	0.54	0.28	1.99	1.31	1.32	3.87	1.95	1.31	1.31	0.69	0.69	0.54	0.95	0.53	0.33	0.69	0.69	0.54	0.95	0.53	0.33	
La _N /Yb _N	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.29	0.03	0.02	0.18	0.08	0.05	0.58	0.09	0.08	0.08	0.02	0.06	0.14	0.03	0.15	0.02	0.02	0.06	0.14	0.03	0.15	0.02	
δEu	0.37	0.99	0.48	0.53	0.51	1.11	0.89	1.32	0.59	0.74	0.72	1.02	0.71	0.65	0.77	0.86	0.78	0.65	0.88	0.88	0.69	0.59	0.71	0.63	0.77	0.88	0.69	0.59	0.71	0.63	0.77	
δCe	0.76	0.60	0.47	0.69	0.52	0.53	0.60	0.98	0.62	0.90	0.59	0.62	0.54	0.75	0.59	0.61	0.63	0.75	0.75	0.93	0.61	1.03	0.74	0.74	0.74	0.93	0.61	1.03	0.74	0.74	0.74	

注：“—”低于检出限(BDL)。