

东秦岭 160~140 Ma Cu(Mo)和 Mo(W)矿床磷灰石成分特征

陈雷¹⁾, 闫臻²⁾, 王宗起¹⁾, 王坤明¹⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京, 100037;
2) 中国地质科学院地质研究所, 北京, 100037

内容提要:东秦岭地区分布有 160~140 Ma 斑岩-斑岩-矽卡岩型 Cu(Mo)和 Mo(W)两种不同矿化类型矿床, 对两种矿化的成矿岩体中磷灰石进行成分分析, 结果显示本次研究的 Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石均为岩浆磷灰石, 但在主要成分和挥发份上两者具有一定的差异性。相对于 Cu(Mo)矿床, Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石具有相对较高的 F/Cl 比值(分别为 81~262 和 0.8~25)和 MnO 含量(分别为: 0.05%~0.91%, 平均为 0.25% 和 0.02%~0.18%, 平均为 0.07%), 说明 Mo(W)矿床成矿岩体的岩浆源区具有较为强烈的沉积物源区特征。随着大地构造位置变化, 从华北板块南缘到北秦岭, 再到南秦岭, 成矿岩体中磷灰石的 F/Cl 比值和 MnO 含量逐渐降低, 说明岩浆源区中幔源物质成分逐渐增多。与此同时矿化类型也逐渐由 Mo(W)矿化转变为 Cu(Mo)矿化, 这也说明成矿岩体岩浆源区特征对矿化类型具有一定的约束性。此外, Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石具有不同的挥发份含量, 而且挥发份类型对不同矿化元素具有选择性。相对于 Cu(Mo)矿床, Mo(W)矿床的成矿岩体中磷灰石含有相对较高的 F 含量(2.83%~5.81%, 平均为 3.97%), 较高的 F 含量能够提高熔体中羟基含量, 增强 Mo 的配分系数, 有利于 Mo 矿化。Cu(Mo)矿床的成矿岩体中磷灰石含有相对较高的 Cl 含量(0.13%~1.14%, 平均为 0.45%), 主要与 Cu 在流体相中主要以氯化物形式存在, 且 Cu 在熔体相和流体相间的分配系数与 Cl 含量呈正相关关系有关。Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石均含有相似的 SO₃ 含量(均为 0.17%), 与斑岩型矿床中含矿岩体磷灰石的 SO₃ 范围相一致。但是, 相对于典型大型、超大型斑岩型铜矿, 东秦岭地区晚侏罗世—早白垩世 Cu(Mo)矿床的成矿岩体中磷灰石 SO₃ 含量略低, 相应的成矿岩浆也具有相对较低的氧逸度和 S 含量, 而这可能是造成区域内 Cu(Mo)矿化规模较小的原因之一。

关键词:挥发份; 磷灰石; 斑岩-矽卡岩型 Cu(Mo)和 Mo(W)矿床; 东秦岭

磷灰石[Ca₅(PO₄)₃(F, OH, Cl)]是花岗质岩石中普遍存在的一种重要副矿物, 它是岩石中挥发性成分(F、Cl 和 S)、P、Sr 及部分 REE 的主要携带矿物之一, 并富含 U、Th (Ayers et al., 1993; Henerson, 1980; Nagasawa, 1970; Roeder et al., 1987; Warner et al., 1998; Wass et al., 1980)。大量的实验证明岩浆中磷灰石的结晶温度随着岩浆熔体温度的降低而降低, 随岩浆熔体聚合程度的增高而增加 (Harrison et al., 1984; Jahnke, 1984; London et al., 1999; Pichavant et al., 1992; Watson, 1979, 1980; Wolf et al., 1994, 1995)。同时, 由于磷灰石具有较强的稳定性, 在变质作用与

热液蚀变过程中成分保持稳定 (Ayers et al., 1991; Creaser et al., 1992; Ekstrom, 1972)。因此, 磷灰石能够记录并保留形成过程的一些重要地质信息, 对反演岩浆性质具有重要意义。斑岩型矿床作为世界上最具经济价值的矿床类型之一, 在岩浆结晶阶段和热液蚀变阶段均会形成磷灰石(分别为岩浆磷灰石和热液磷灰石), 不同类型的磷灰石也记录了不同阶段的重要信息, 尤其是岩浆磷灰石对于反映成矿母岩浆的挥发份(如 Cl、F、S)具有十分重要意义, 而且不同的挥发份对不同成矿元素的迁移、沉淀具有重要作用 (Burnham, 1979; Rui Zongyao et al., 1984, 2003; Candela et al., 1986; Zhang Dehui et

注: 本文为中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(编号 K1602), 国家科技支撑计划课题(编号 2011BAB04B05)和国家自然科学基金(编号 41202056)共同资助成果。

收稿日期: 2017-01-12; 改回日期: 2017-03-20; 责任编辑: 周健。

作者简介: 陈雷, 男, 1982 年生。博士, 副研究员, 主要从事矿床地质学研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号; Email: chenleihx@gmail.com。

al., 2001; Heinrich et al., 2004; Williams-Jones et al., 2005)。因此,磷灰石成分的研究对于深入理解斑岩型 Cu、Mo 矿床的成矿作用具有重要的指示意义。

我国的东秦岭地区,尤其是商丹断裂带以北的北秦岭和华北板块南缘地区,经历了由古生代至中生代的构造-岩浆活动,形成了金堆城、南泥湖-三道庄、上房沟和东沟等超大型斑岩、斑岩-矽卡岩型钼(钨)矿床及十几个大中型钼矿床(图 1c),使得该区域成为世界第一大钼成矿带(Li Nuo et al., 2007)。这些大型、超大型钼矿床的出现,吸引了众多的学者(Luo Jiuming et al., 1991; Huang Dianhao et al., 1994; Chen Yanjing et al., 2000; Lu Xinxiang et al., 2000, 2011; Li Yongfeng et al., 2005; Ye Huishou, 2006; Li Nuo et al., 2007; Mao et al., 1999, 2008; Mao Jingwen et al. 2009; Hu Haizhu et al., 2013 及其参考文献)对该区域进行了长期、细致的研究和总结,结果表明东秦岭地区的钼矿床不仅成矿类型多样,成矿时代也十分复杂,既有中生代成矿作用,也有元古宙成矿作用(如龙门店钼矿床,Wei Qingguo et al., 2009),而且中生代成矿作用又可分为晚三叠纪(~220Ma)和晚侏罗世一早白垩世(160~110Ma)(图 1c),其中晚侏罗世一早白垩世成矿作用进一步可分为 160~140Ma 和 130~100Ma 两期成矿作用(Mao et al., 2008)。正是由于这些大型、超大型钼矿床的存在,使得众多研究者的注意力长期集中于商丹断裂带以北的区域,而对商丹断裂带以南区域内与中生代岩浆活动有关的成矿作用并未引起过多的关注。

商丹断裂带以南的区域,尤其是山阳-柞水地区,在部分晚侏罗世一早白垩世岩浆岩周边及其内部形成小规模铜矿床,显示出很大的成矿潜力(Ren Tao et al., 2009)。已有学者对区域内晚侏罗世一早白垩世岩体及其成矿作用进行了研究(Zhang Benren et al., 1989; Luo Dezheng, 1995; Zhang Yinglong, 2002; Zhu Huaping and Qi Sijing, 1997; Zhu Huaping et al., 2003; Xie Guiqing et al., 2012; Chen Lei et al., 2014a, 2014b; Wu Fafu et al., 2014),结果显示这些岩体与已发现的铜矿床具有密切的成因联系,并主要形成于 150~140Ma,这说明商丹断裂带南部的铜矿床和北部的部分钼矿床形成于同一时代,是同一期次构造-岩浆活动的产物。相对于商丹断裂带北侧发育以钼(钨)为主的矿化,目前在南部发现的矿床以铜矿化为主,伴生少量

钼矿化。虽然已有部分学者(Chen Lei et al., 2015; Dai Junzhi et al., 2016)对这种成矿差异性进行了研究,但主要集中在成矿岩体的岩浆演化及深部源区特征方面,而对不同矿化成矿岩体的矿物学特征及成矿元素迁移、沉淀的控制因素等方面的研究较为薄弱。因此,本次研究通过对商丹断裂带南北两侧 160~140Ma Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石成分研究,以期能够查明造成这种差异性的控制因素,同时也希望能够对区域内的找矿勘查工作提供一些建议。

1 区域地质背景

秦岭造山带是华北板块和扬子板块长期聚合而形成的复合造山带(Mattauer et al., 1985; Kröner et al., 1993; Meng et al., 2000; Zhang Guowei et al., 2001),大地构造位置上以商丹断裂带为界,北部为北秦岭,南部为南秦岭(图 1a, b)。秦岭造山带经历了新元古代、古生代和中生代构造岩浆热事件和造山作用(Zhang Guowei et al., 2001),形成了复杂多样的多期构造变形、强烈的岩浆活动和丰富的矿产资源(Wang Zongqi et al., 2009; Wang Dongsheng et al., 2009)。

本次研究的东秦岭地区主要包括山阳-凤镇断裂以北,西安以东的地区,以东秦岭钼成矿带和山阳-柞水矿集区为主要研究区域。区域内出露地层具有多时代的特征,从新太古界、古元古界、中元古界、新元古界、寒武系和奥陶系,到泥盆系、石炭系和新生代地层均有所出露(图 1c)。区内构造活动强烈,以断裂构造最为发育,尤其以 EW 向的断裂分布最为广泛,包括一系列区域性的断裂,如:商丹断裂带,栾川断裂带、马超营断裂带和山阳-凤镇断裂带(图 1),这些大型的 EW 向断裂不仅划分了大地构造格局,还对区域沉积特征和矿化分布产生了重要影响。同时,区域内还分布有 NE、NNE 和 NW 向的次级断裂,这些次级断裂与主断裂的交汇部位及次级断裂的相互交汇部位是区域内中生代岩浆岩侵位和相关矿床分布的主要区域。

区内岩浆活动持续时间较长,从太古宙至中生代均有不同规模的岩浆岩侵位,太古宙至新元古代时期,由于板块的汇聚和裂解活动,形成了同碰撞到后碰撞的花岗岩(图 1c, Lu Songnian et al., 2004; Wang et al., 2003; Zhang Chengli et al., 2004; Wang Tao et al., 1999, 2005);古生代时期由于俯冲增生作用,沿商丹断裂带发育有大量古生代花岗

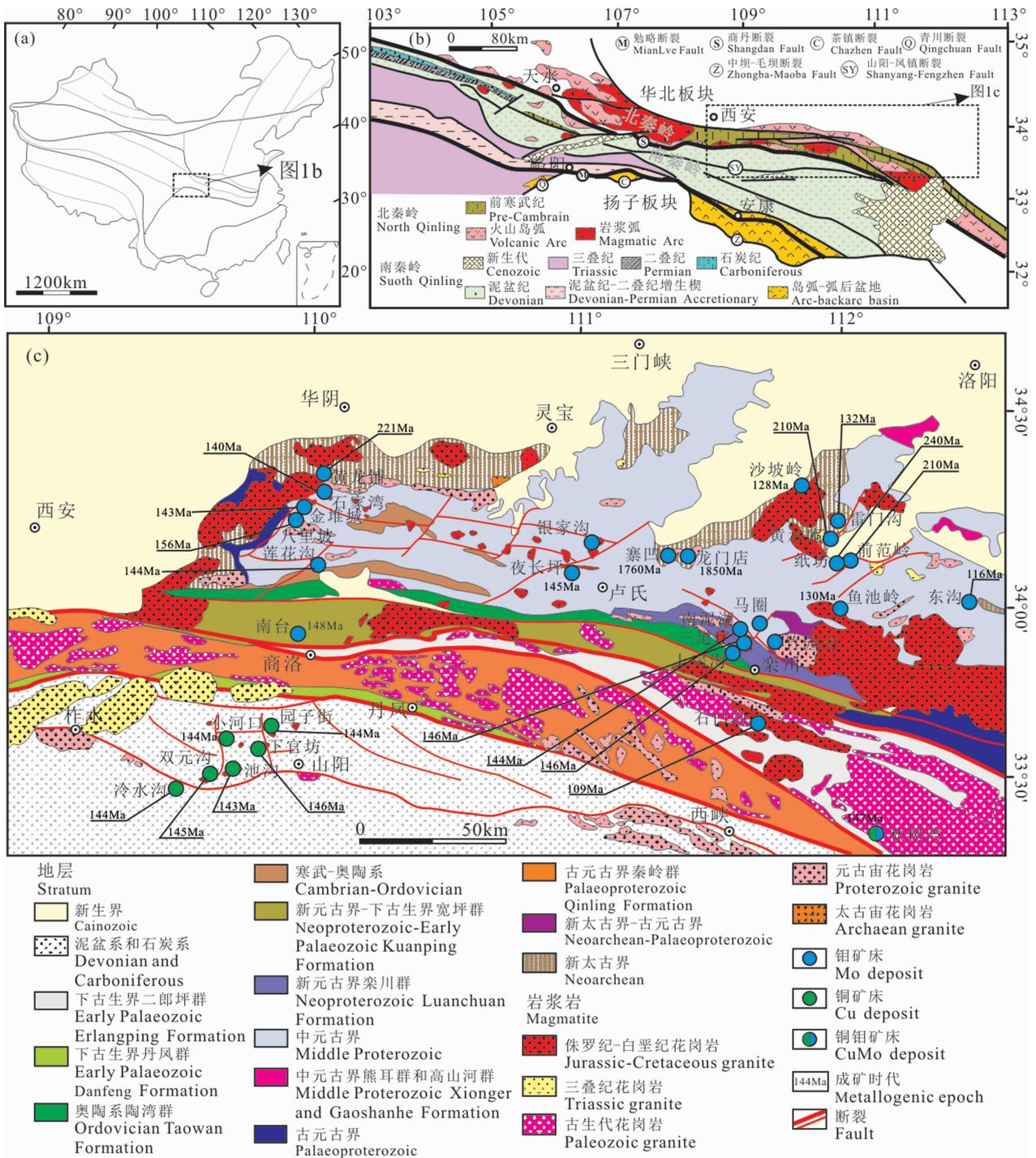


图 1 秦岭造山带位置(a)、秦岭大地构造纲要图(b,据 Wang Zongqi et al., 2002,2009; Yan et al., 2006 修改)和东秦岭地区主要铜钼矿床的地质简图(c,修改自 Lu Xingxiang et al., 2000)

Fig. 1 Tectonic map of China, showing the location of the Qinling Orogen belt (a); tectonic framework of the Qinling Orogen belt (b, modified after Wang Zongqi et al., 2002, 2009; Yan et al., 2006); sketch map of the main Cu Mo deposits in East Qinling area (c, modified after Lu Xingxiang et al., 2000)

图中铜矿床的成矿时代分别来自于 Wu Fafu et al. (2014); Xie et al. (2015) 及作者等待发表数据; 南台钼矿的成矿时代来源于 Ke Changhui et al. (2012); 其余矿床的成矿时代来源于 Li Nuo et al. (2007)、Hu Haizhu et al. (2013) 及其中参考文献

The metallogenic ages of the Cu deposits in the Fig. 1c are from Wu Fafu et al. (2014); Xie et al. (2015) and author unpublished data; the age of Nantai Mo deposit is from Ke Changhui et al. (2012); the ages of other deposits are from Li Nuo et al. (2007), Hu Haizhu et al. (2013) and the references

岩(Wang et al., 2005, 2009);中生代时期,由于扬子板块和华北板块的碰撞,形成了大量晚三叠纪和侏罗纪—白垩纪岩浆岩,其中晚三叠纪的岩浆活动主要分布在商丹断裂带南侧,形成东江口、柞水和曹坪等大型岩体,而晚中生代的岩浆岩,即侏罗纪—白垩纪的岩浆活动主要集中在商丹断裂带以北的区域,南部只有零星的小规模岩体出露(图 1c)。

由于强烈、多期次的构造-岩浆活动,区域内也形成了多期次的成矿作用,既有与元古宙基性岩有关的钒钛磁铁矿(Guo Xianqing et al., 2014),也有古生代的热水喷流沉积-改造型 Cu-Fe-PbZn-Ag 矿床(Zhu Huaping et al., 2003),但分布最广泛的还是与中生代构造-岩浆活动有关的 Mo(W) CuAuAgPbZn 矿床(Chen Yanjing et al., 2009; Mao Jingwen et al., 2009)。

2 东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo) 和 Mo(W)成矿作用特征

东秦岭地区 160~140Ma 的 Mo(W)矿床主要位于商丹断裂带以北的北秦岭和华北板块南缘,矿化类型主要是斑岩型或斑岩-矽卡岩型,以 Mo 或 Mo(W)矿化为主,伴生有 PbZn、Ag、Fe 和 Cu 矿化。矿区内出露有新太古代至奥陶纪的岩石地层单元,包括秦岭群、熊耳群、高山河群、栾川群、宽坪群和陶湾群等岩石地层单元,地层岩性主要有砂岩、千枚岩、板岩、大理岩、白云岩、火山岩、碎屑岩和石英岩等。赋矿地层具有多时代特征,不受地层时代和层位的控制,各时代地层均可有 Mo 矿床产出。赋矿地层的岩石单元可从中高级的变质岩到变质程度较弱的岩石,岩性从火山岩到沉积岩,地层岩性对矿床类型具有重要的影响。成矿岩体主要是花岗斑岩,少量为斑状二长花岗岩和花岗闪长(斑)岩。Mo(W)矿床总体沿区域构造呈近 EW 向展布, NNE、NW 向次级断裂与近 EW 向构造交汇部分控制成矿岩体的空间侵位和矿体展布,尤其是 NNE 向断裂与绝大多数矿床的形成具有密切的联系。

东秦岭地区 Cu(Mo)矿床主要位于商丹断裂带以南的晚古生代弧前盆地内(Wang Zongqi et al., 2002, 2009; Yan Zhen et al., 2007),多发育于 150~140Ma 的中酸性小斑岩体与泥盆系、石炭系富含钙质成分的接触部位及岩体内部。地层岩性主要是粉砂岩、砂岩、绢云母板岩、结晶灰岩及白云岩。EW、NNE、NE 和 NEE 向断裂控制了成矿岩体和矿化的展布,同时地层中的层间破碎带也为成矿提

供了有利条件。矿化类型以矽卡岩型矿化为主,少量斑岩型矿化,成矿元素以 Cu 为主,伴生有 Mo、Fe、Au 等元素。

东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo)和 Mo(W)矿床在矿化类型和主要控矿构造方面具有相似的特征,而且成矿作用均与同时期的岩浆岩具有成因联系。赋矿地层的岩性特征方面,两者既有一定的相似性也存在差异。因此,除了围岩的不同外,这种成矿作用的差异性可能与成矿岩体具有更为直接联系。

3 样品与测试方法

本次采取了东秦岭地区 160~140Ma Mo(W)和 Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石进行研究,其中 Mo(W)矿床选择了南台斑岩-矽卡岩型 Mo 矿床的花岗斑岩(图 2a)、三道庄斑岩-矽卡岩型 Mo(W)矿床的斑状花岗岩(图 2b)、南泥湖斑岩-矽卡岩型 Mo(W)矿床的斑状花岗岩(图 2c)、金堆城斑岩型 Mo 矿床的花岗斑岩(图 2d)及秋树湾斑岩-矽卡岩型 MoCu 矿床的黑云母花岗闪长斑岩(图 2e); Cu(Mo)矿床主要选取了池沟斑岩型 Cu(Mo)矿床的石英闪长玢岩(图 2f)、下官坊矽卡岩型 Cu 矿床的花岗闪长斑岩(图 2g)、园子街矽卡岩型 Cu(Fe)矿床的花岗闪长斑岩(图 2h)、小河口矽卡岩型 Cu 矿床的花岗闪长斑岩(图 2i)、双元沟斑岩型 Cu 矿床的花岗闪长斑岩(图 2j)、袁家沟矽卡岩型 Cu 矿床的花岗闪长斑岩(图 2k)及冷水沟斑岩-矽卡岩型 CuMo 矿床的花岗闪长斑岩(图 2l)。

通过对上述样品进行详细的显微镜和背散射图像的观察,发现磷灰石在测试样品中主要有三种产出状态,独立的磷灰石斑晶(图 2m)、黑云母斑晶中包裹的磷灰石颗粒(图 2n)及黑云母、长石矿物颗粒间的磷灰石(图 2o),而且磷灰石颗粒内部成分均匀,未见有明显的环带结构(图 2p)。本次研究主要对上述三种产出状态的磷灰石进行了电子探针成分分析。电子探针分析在中国地质科学院矿产资源所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室电子探针实验室完成,仪器型号为 JXA-8800R,加速电压为 20kV,电流 20nA,束斑直径为 5 μ m。

4 测试结果

通过对东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo)和 Mo(W)矿床的成矿岩体中磷灰石成分分析(表 1)可以看出,不同矿化类型的成矿岩体中的磷灰石具

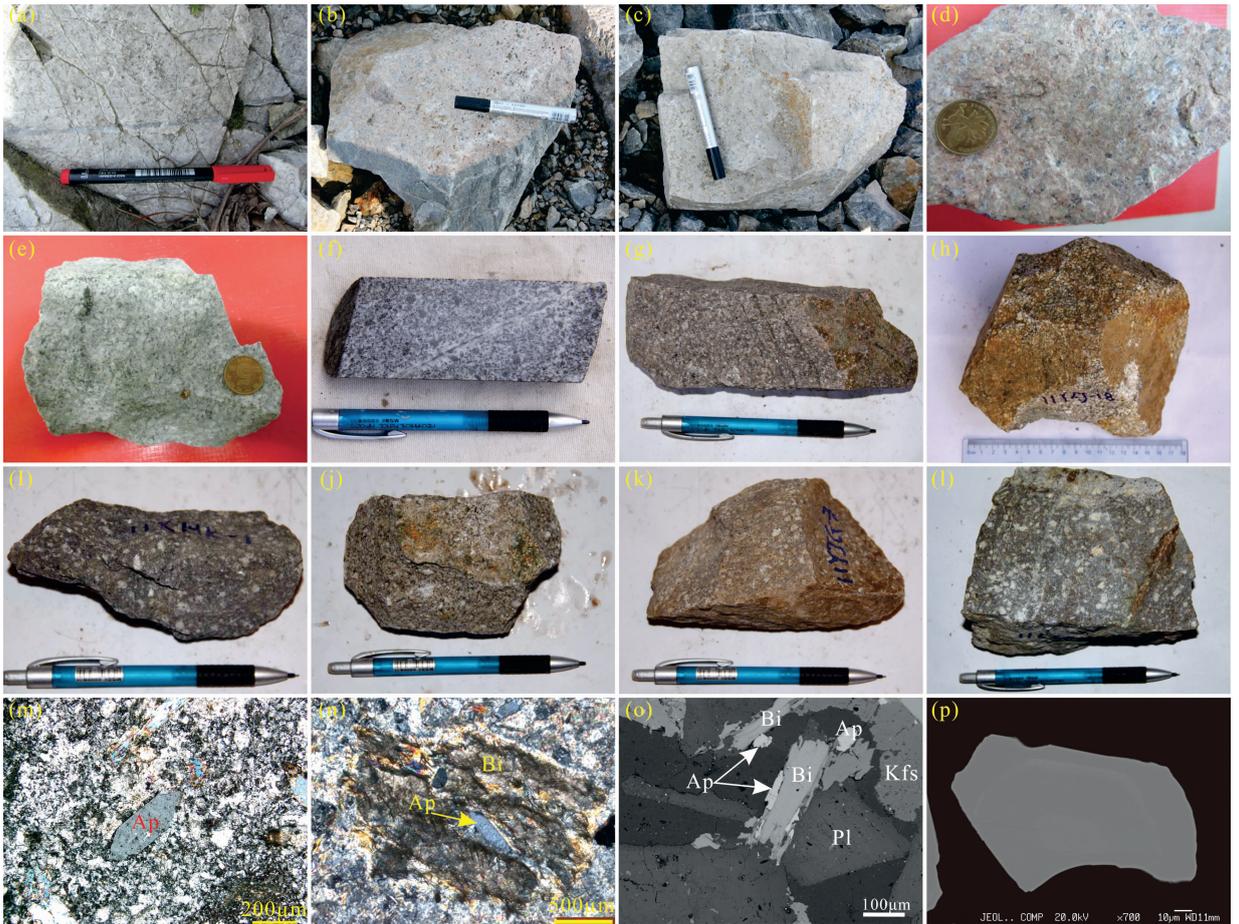


图 2 东秦岭地区 160~140Ma Mo(W)和 Cu(Mo)矿床的成矿岩体及其内部磷灰石特征

Fig. 2 Apatite and metallogenic rocks of 160~140Ma Mo(W) and Cu(Mo) deposits in East Qinling

(a)—南台矿床的花岗斑岩;(b)—三道庄矿床的斑状花岗岩;(c)—南泥湖矿床的斑状花岗岩;(d)—金堆城矿床的花岗斑岩;(e)—秋树湾矿床的黑云母花岗闪长斑岩;(f)—池沟矿床的石英闪长玢岩;(g)—下官坊矿床的花岗闪长斑岩;(h)—园子街矿床的花岗闪长斑岩;(i)—小河口矿床的花岗闪长斑岩;(j)—二元沟矿床的花岗闪长斑岩;(k)—袁家沟矿床的花岗闪长斑岩;(l)—冷水沟矿床的花岗闪长斑岩;(m)—磷灰石斑晶,正交偏光;(n)—黑云母斑晶中磷灰石,正交偏光;(o)—黑云母、长石颗粒间磷灰石,正交偏光;(p)—磷灰石背散射图像,背散射图像; Ap—磷灰石; Bi—黑云母; Pl—斜长石; Kfs—钾长石

(a)—Granite porphyry of Nantai deposit; (b)—porphyritic granite of Sandaozhuang deposit; (c)—porphyritic granite of Nannihu deposit; (d)—granite porphyry of Jinduicheng deposit; (e)—biotite granodiorite porphyry of Qiushuwan deposit; (f)—quartz diorite porphyrite of Chigou deposit; (g)—granodiorite porphyry of Xiaguanfang deposit; (h)—granodiorite porphyry of Yuanziji deposit; (i)—granodiorite-porphyry of Xiaohekou deposit; (j)—granodiorite porphyry of Shuangyuangou deposit; (k)—granodiorite porphyry of Yuanjiagou deposit; (l)—granodiorite porphyry of Lengshuigou deposit; (m)—apatite Phenocryst, cross-polarized light; (n)—apatite in the biotite, cross-polarized light; (o)—apatite between biotite and feldspar, cross-polarized light; (p)—BSE image of apatite; Ap—apatite; Bi—biotite; Kfs—potassium feldspar; Pl—plagioclase

有一定的相似性。同时,与前人对岩浆磷灰石和热液磷灰石的研究结果相对比,可以发现本次所测试的磷灰石均位于岩浆磷灰石区域(图 3),说明本次磷灰石均是岩浆结晶阶段形成的磷灰石,能够反映成矿母岩浆的一些重要信息。

不同矿化类型的成矿岩体中磷灰石均主要含有 CaO 和 P₂O₅,但 Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石 CaO 含量(54.75%~56.33%,平均为 55.46%)要高于 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石(53.2%~

54.44%,平均为 54.09%),而 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 P₂O₅ 含量(41.56%~43.23%,平均为 42.34%)要高于 Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石(40.15%~41.99%,平均为 40.88%)。Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石 Na₂O 含量(0%~0.288%,平均为 0.06%)稍高或近似于 Mo(W)矿床成矿岩体中的磷灰石(0%~0.19%,平均为 0.05%),Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 TiO₂ 含量(0%~0.13%,平均为 0.08%)、MnO 含量(0.05%~0.97%,

表 1 东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo) 和 Mo(W) 矿床成岩体磷灰石成分(%)特征

Table 1 Composition(%) characteristics of typical apatites in the metallogenic rocks of the Cu(Mo) and Mo(W) deposits formed in 160~140Ma in East Qinling area

矿床名称 测点个数	南台铜矿 n=7				三道庄铜矿 n=6				南泥湖铜矿 n=6				金堆城铜矿 n=7				秋树湾铜钼矿 n=6				池沟铜矿 n=7			
	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差												
CaO	53.50	54.44	53.89	0.11	53.34	54.30	53.94	0.07	53.30	54.35	53.81	0.06	53.20	54.44	53.94	0.06	54.25	55.39	54.86	0.06	54.75	56.02	55.04	0.20
SiO ₂	0	0.17	0.11	0.04	0.10	0.36	0.26	0.07	0.16	0.37	0.27	0.06	0.06	0.32	0.16	0.06	0	0.10	0.06	0.06	0.06	0.27	0.20	0.09
P ₂ O ₅	41.85	43.07	42.31	0.02	41.60	42.61	42.15	0.02	41.75	43.23	42.42	0.02	41.57	42.80	42.39	0.02	41.56	42.81	42.43	0.02	40.15	41.60	40.70	0.07
Al ₂ O ₃	0	0.02	0.02	0.04	0	0	0	0.04	0	0	0	0.04	0	0	0	0.04	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01
FeO	0	0.04	0.04	0.04	0	0.12	0.07	0.04	0	0.06	0.04	0.04	0	0.09	0.06	0.04	0	0.05	0.04	0.04	0	0.07	0.04	0.04
MnO	0.19	0.91	0.47	0.03	0.17	0.63	0.30	0.03	0.07	0.29	0.15	0.13	0.13	0.30	0.22	0.13	0.05	0.18	0.13	0.13	0.01	0.12	0.07	0.07
MgO	0	0.04	0.03	0.03	0	0.04	0.03	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0	0.03	0.03	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0	0.01	0.01	0.01
Na ₂ O	0	0.07	0.06	0.06	0	0.08	0.05	0.05	0	0.19	0.10	0.10	0	0.07	0.06	0.06	0	0	0	0	0	0.08	0.05	0.05
K ₂ O	0	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01
TiO ₂	0	0.13	0.10	0.10	0	0	0	0	0	0.13	0.11	0.11	0	0.13	0.13	0.13	0	0.05	0.05	0.05	0	0.01	0.01	0.01
BaO	0	0.03	0.03	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0	0.05	0.05	0.05	0	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0.02	0.02	0	0.04	0.02	0.02
Cl	0	0.03	0.03	0.03	0	0.03	0.03	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0	0.04	0.03	0.03	0	0.04	0.04	0.04	0	0.28	0.46	0.36
F	3.46	4.85	3.98	0.12	3.71	5.08	4.01	0.18	3.69	5.81	4.40	0.19	3.57	5.25	4.14	2.83	4.17	3.32	3.32	3.32	2.51	3.07	2.78	2.78
SO ₃	0	0.17	0.12	0.12	0.18	0.48	0.24	0.18	0.19	0.39	0.24	0.04	0.04	0.44	0.15	0.10	0.15	0.15	0.12	0.12	0.04	0.30	0.16	0.16
总量	100.51	101.82	100.97	0.12	100.46	102.09	101.02	0.12	100.81	102.57	101.44	0.12	99.77	102.19	101.11	100.21	101.64	100.96	100.96	100.96	98.47	101.11	99.40	99.40
矿床名称 测点个数	下官坊铜矿 n=5				元子街铜矿 n=6				下河口铜矿 n=7				双元沟铜矿 n=5				袁家沟铜矿 n=7				冷水沟铜矿 n=7			
	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差	最小值	最大值	平均值	标准差												
CaO	55.11	56.19	55.64	0.17	54.28	56.02	55.06	0.20	55.05	55.88	55.68	0.06	54.98	56.22	55.52	0.06	55.38	55.92	55.61	0.06	55.32	56.33	55.68	0.09
SiO ₂	0	0.21	0.17	0.03	0.13	0.29	0.20	0.03	0.07	0.11	0.10	0.07	0.06	0.20	0.14	0.14	0.02	0.20	0.13	0.13	0.02	0.14	0.09	0.09
P ₂ O ₅	40.40	41.99	41.07	0.01	40.30	41.21	40.66	0.01	40.29	41.02	40.73	0.02	40.29	41.27	40.93	0.02	40.64	41.69	41.19	0.02	40.49	41.27	40.91	0.01
Al ₂ O ₃	0	0.00	0.01	0.03	0	0.01	0.01	0.03	0	0.02	0.02	0.02	0	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01
FeO	0	0.06	0.03	0.03	0	0.13	0.07	0.03	0	0.12	0.07	0.07	0	0.08	0.04	0.04	0.03	0.10	0.05	0.05	0	0.06	0.03	0.03
MnO	0	0.03	0.02	0.02	0.03	0.16	0.08	0.02	0.00	0.16	0.09	0.09	0	0.11	0.07	0.07	0.07	0.18	0.12	0.12	0	0.12	0.10	0.10
MgO	0	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0.02	0.02	0	0.03	0.02	0.02	0	0.02	0.01	0.01
Na ₂ O	0	0.07	0.04	0.04	0	0.28	0.13	0.03	0	0.02	0.01	0.01	0	0.07	0.05	0.05	0	0.18	0.10	0.10	0	0.03	0.02	0.02
K ₂ O	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.00	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.00	0.00
TiO ₂	0	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01
BaO	0	0.02	0.01	0.01	0	0.13	0.07	0.03	0	0.09	0.06	0.06	0	0.03	0.02	0.02	0	0.05	0.03	0.03	0	0.05	0.03	0.03
Cl	0.52	0.72	0.61	0.01	0.67	1.14	0.90	0.23	0.23	0.29	0.25	0.54	0.54	0.84	0.68	0.68	0.17	0.20	0.18	0.18	0.13	0.19	0.14	0.14
F	3.07	3.76	3.32	0.13	2.19	3.03	2.64	0.77	0.77	3.39	2.75	0.69	0.69	3.38	2.31	2.74	2.74	3.27	2.96	2.96	1.30	3.62	2.68	2.68
SO ₃	0.09	0.21	0.13	0.05	0.05	0.85	0.28	0.10	0.10	0.15	0.12	0.06	0.06	0.19	0.13	0.13	0.01	0.61	0.21	0.21	0.10	0.18	0.14	0.14
总量	100.19	102.72	100.99	0.13	99.13	101.31	100.04	0.13	97.16	100.71	99.80	0.12	97.47	101.16	99.86	99.44	101.05	100.55	100.55	100.55	97.66	100.81	99.79	99.79

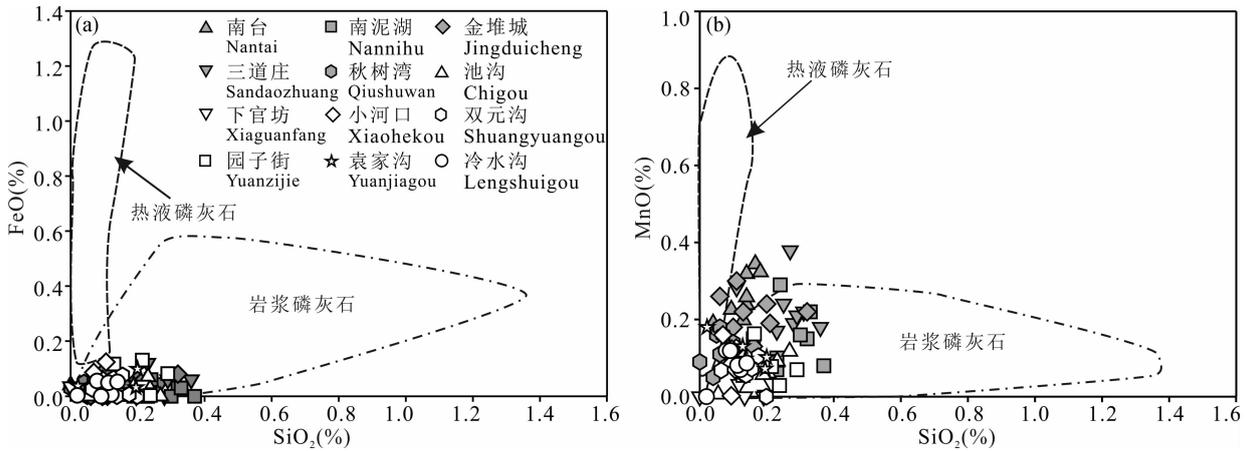


图 3 东秦岭地区 160~140Ma Mo(W)和 Cu(Mo)矿床的成矿岩体磷灰石 SiO₂-FeO(a)与 SiO₂-MnO(b)图解

Fig. 3 SiO₂-FeO (a) and SiO₂-MnO (b) of apatite and metallogenic rocks of

160~140Ma Mo(W) and Cu(Mo) deposits in East Qinling

图中热液磷灰石和岩浆磷灰石区域的划分引自 Yao Chunliang et al. (2007)数据

Date of magmatic and hydrothermal apatites are from Yao Chunliang et al. (2007)

平均为 0.25%)要高于 Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石(0%~0.02%,平均为 0.01%;0%~0.18%,平均为 0.08%)。与此同时,不同矿化类型成矿岩体中磷灰石的 Al₂O₃、K₂O、BaO、MgO 和 FeO 的含量均较低(均在 0.01%~0.04%之间),而且不同矿化类型之间变化不大。

在挥发份方面,所有测试的样品均具有相对较高的 F 含量,但 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 F 含量(2.83%~5.81%,平均为 3.97%)要高于 Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石(0.69%~3.76%,平均为 2.78%)。Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石 Cl 含量(0.13%~1.14%,平均为 0.45%)要高于 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石(0%~0.04%,平均为 0.03%)。Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石中 SO₃ 含量(0.01%~0.85%,平均为 0.17%)近似于 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 SO₃ 含量(0~0.48%,平均为 0.17%)。

5 讨论

磷灰石作为岩浆系统中挥发性组分的重要载体,其成分特征对揭示斑岩成矿系统中挥发性组分的演化规律具有重要意义。Brehler et al. (1974)通过对磷灰石成分的研究认为,由于 Cl 相对于 F 优先富集于流体相中,在风化作用过程中,沉积岩会具有富 F 贫 Cl 特征,因此磷灰石中高的 F/Cl 比值可能预示岩浆源区中有沉积岩混入(Candela, 1986; Boudreau et al., 1990)。在本次测试中,Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石通常含有较高的 F 含量,而 Cl

含量相对很低,大多数低于检测线(表 1)。测试结果显示 Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 F/Cl 比值在 81~262 之间,高于 Cu(Mo)矿床的磷灰石 F/Cl 比值(0.8~25),这说明 Mo(W)矿床相对于 Cu(Mo)矿床,其成矿岩体在岩浆源区中显示了更为强烈的沉积物源区特征。Belousova et al. (2001)、Cao et al. (2012)认为磷灰石中较高的 Mn 含量也反映了岩浆源区有较多的沉积物质混入的特征。本次研究中,Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石通常含有较高的 MnO 含量(0.05%~0.91%,平均为 0.25%),而 Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石 MnO 含量相对较低(0.02%~0.18%,平均为 0.07%),这也进一步说明 Mo(W)矿床成矿岩体的岩浆源区中显示较为强烈的沉积物源区特征。

根据不同矿床的空间分布特征和成矿岩体中磷灰石成分特征可以看出,从位于华北板块南缘的金堆城 Mo 矿床(F/Cl 比值为 243~262,MnO 含量为 0.13%~0.3%)、南泥湖 Mo(W)矿床(F/Cl 比值为 186~198,MnO 含量为 0.07%~0.29%)和三道庄 Mo(W)矿床(F/Cl 比值为 173,MnO 含量为 0.17%~0.63%),到北秦岭的南台 Mo 矿床(F/Cl 比值为 115~120,MnO 含量为 0.19%~0.91%)、秋树湾 CuMo 矿床(F/Cl 比值为 89,MnO 含量为 0.05%~0.18%),再到南秦岭的池沟 Cu(Mo)矿床(F/Cl 比值为 5.4~10.3,MnO 含量为 0.01%~0.12%)和小河口 Cu 矿床(F/Cl 比值为 2.7~14.4,MnO 含量为 0.01%~0.16%),成矿岩体的磷灰石 F/Cl 比值和 MnO 含量在逐渐降低,说明岩

浆源区中幔源物质成分在逐渐增多,与此同时矿化类型也逐渐由 Mo(W)转变为 Cu(Mo),这也说明在东秦岭地区岩浆源区的特征对矿化类型具有一定的约束性,而磷灰石对这种岩浆源区变化的指示也与成矿岩体的 Sr-Nd-Hf 同位素特征相一致(Chen Lei et al., 2015)。

氧化性较强的岩浆中磷灰石通常含有较高的 S 含量($SO_3 > 0.7\%$,甚至可以高达 1.3%)(Imai et al., 1993; Streck et al., 1998; Parat et al., 2002)。实验证明,在中酸性岩浆中,磷灰石的 SO_3 含量将会随着氧逸度(f_{O_2})的增加而增加,将会从还原环境(QFM)中 SO_3 含量小于 0.04% 变化到氧化环境(MH)中 SO_3 含量在 $1\% \sim 2.6\%$ (Peng et al., 1997)。Parat et al. (2005)认为在硅酸盐岩浆中,当 S 饱和并出现硬石膏时,岩浆中原生磷灰石的 SO_3 含量是 0.5% 。硬石膏的出现除了熔体中硫饱和,同时岩浆的氧逸度(f_{O_2})将要高于或等于 NNO

(Ni-NiO)缓冲线之上 $1.0 \sim 1.5 \log f_{O_2}$,既 $\Delta NNO \geq 1.0 \sim 1.5$ (Carroll et al., 1987)。在本次研究中,Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石 SO_3 含量($0.04\% \sim 0.48\%$,平均为 0.17%)与 Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石 SO_3 含量($0.01\% \sim 0.85\%$,平均为 0.16%)相近,并且无论是在 Mo(W)矿床成矿岩体还是 Cu(Mo)矿床成矿岩体均未发现有硬石膏出现,说明成矿岩浆中 S 未饱和,两种矿化的成矿岩体具有相似的氧化还原状态,氧逸度均小于 NNO+1 缓冲线(图 4a)。

岩浆在演化过程中,熔体中不同元素的溶解度、进入流体相的分配系数及不同元素的迁移特征都会成为限制元素富集与沉淀的关键因素。挥发份(主要指 F、Cl、S 等)不仅能够促使花岗质岩浆在演化过程中分异出独立流体相,大大提高 Cu、Mo、Au 等成矿元素在流体相与熔体相中的分配系数,从而避免成矿元素分散进入矿物晶格中(Burnham, 1979;

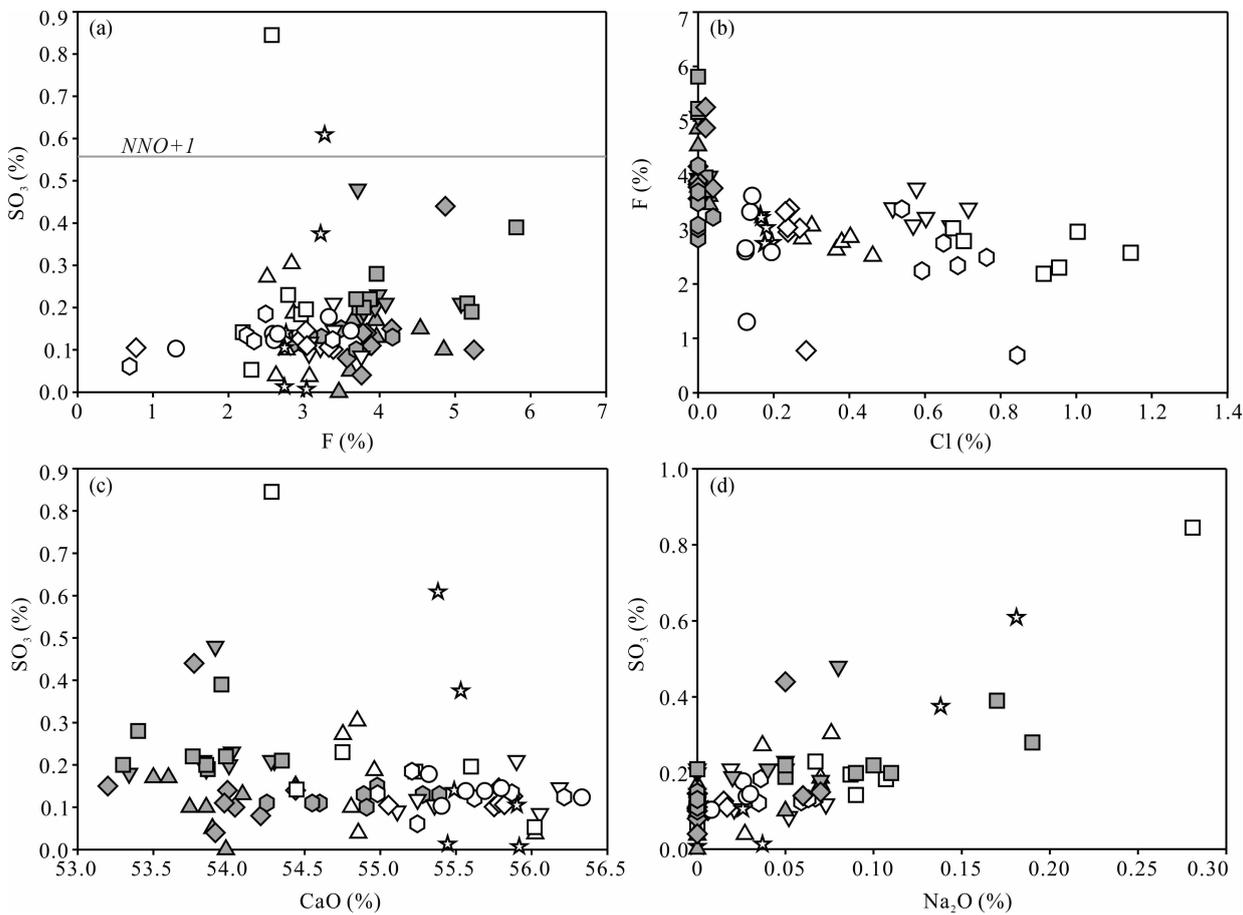


图 4 东秦岭地区 160~140Ma Mo(W)和 Cu(Mo)矿床的成矿岩体磷灰石 F、Cl、SO₃ (a, b)及其主要成分特征(c, d)

Fig. 4 Discrimination diaram of F, Cl and SO₃ (a, b) and major composition (c, d) of apatites from metallogenic rocks of 160~140Ma Mo(W) and Cu(Mo) deposits in East Qinling

NNO+1 界线根据 Peng et al. (1997), NNO 表示 Ni-NiO 缓冲线;图例同图 3

The line of NNO+1 is from Peng et al. (1997); NNO represent Ni-NiO buffer; symbols as for Fig. 3

Candela et al., 1986; Zhang Dehui et al., 2001; Heinrich et al., 2004; Williams-Jones et al., 2005), 而且某些挥发份直接参与了成矿元素的迁移(如以 Cl^- 和 HS^- 络合物的形式)(Burnham, 1979; Rui Zongyao et al., 1984, 2003; Candela et al., 1986; Zhang Dehui et al., 2001; Heinrich et al., 2004; Williams-Jones et al., 2005)。因此, 挥发份在斑岩型 CuMoAu 矿床的形成过程具有重要作用, 尤其是 F、Cl 在花岗质岩浆和热液流体间的配分及其含量变化对岩浆热液矿床的热液蚀变、成矿物质的迁移和富集具有重要意义(Treloar et al., 1996; Sotnikov et al., 2003, 2006; Tollari et al., 2008)。花岗质岩浆中的磷灰石 Cl 含量与流体中 Cl 含量呈线性关系, 而流体中大部分 F 也将进入磷灰石(Webster et al., 2009), 因此磷灰石可以反映岩浆乃至其源区的 F 和 Cl 的组成特征。

F 和 Cl 在花岗质岩浆体系中具有不同的地球化学性质, 在压力为 200MPa 情况下, F 在熔体和流体之间的分配系数大于 1, 而且相对于流体, F 更容易进入熔体, 同时能够降低岩浆的黏度、密度、固相线温度; Cl 在熔体和流体之间的分配系数小于 1, 趋向于富集于流体相, 对岩浆熔体的影响很小(Webster et al., 2009)。在花岗质岩浆中, F 多数进入了磷灰石中, 而 Cl 多数进入了流体中, 而且岩性越偏酸性, F 越容易进入磷灰石, Cl 越趋向于进入流体中(Mathez et al., 2005; Webster et al., 2009), 磷灰石的 F/Cl 比值也越大。本次研究中, Mo(W)矿床成矿岩体中磷灰石的 F 含量要明显高于 Cu(Mo)矿床(图 4b), 说明 Mo(W)矿床的成矿岩体更加偏向酸性, 而这也与 Mo(W)矿床的成矿岩体主要是花岗斑岩, 而 Cu(Mo)矿床的成矿岩体主要是花岗闪长斑岩的地质特征相一致。

由于 F、Cl 对不同成矿元素的迁移具有不同的作用, 也造成了本次研究中 Mo(W)矿床和 Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石的 F、Cl 含量具有一定的差异性。虽然 Mo 在长英质熔体和流体之间的分配及迁移主要受羟基配合物主导(Isuk, 1983; Candela et al., 1986; Tingle et al., 1984; Keppler et al., 1991; Webster, 1997; Kravchuk et al., 2000), 而且只有当 H_2O 是唯一挥发份时, Mo 在熔体相和流体相中的配分系数才比较高, 并且水分子的反应被认为是决定 Mo 的种属和迁移的重要因素(Rempel et al., 2006)。但是, 岩浆中初始水含量及氧逸度等条件都将限制钼在流体中的富集, 尤其是岩浆中

初始水含量高却不利于 Mo 进入流体, Mo 的配分系数会随着岩浆饱和时水含量的增加而增加, 而 F 能促使熔体中水的溶解度升高, 提高羟基含量从而增强 Mo 的配分系数, 且 F 和 Ca 极易形成极强的 F-Ca 键, 使得成矿熔体中 Mo-O 基团含量增加(Ivanova et al., 1975; Kudrin, 1985), 有利于 Mo 矿化。对于 Cu 来说, 虽然现有一些研究表明在高压下低密度气相对 Cu 的搬运作用也具有重要作用(Li Yingqing et al., 1981; Lowenstern et al., 1991; Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999; Williams-Jones et al., 2002; Heinrich, 2005; Hou et al., 2007)。但是在熔体相和流体相中, 铜的分配系数与 Cl 含量呈正相关关系, Cu 在流体相中主要以氯化物形式存在(Gammons et al., 1997; Loueks et al., 1999), 而 Cl 的析出情况与岩浆含水是否达到饱和有关(Candela et al., 1986; Keppler et al., 1991; Kilinc et al., 1972; Stefanini et al., 1996)。当岩浆含水饱和时, 释出的流体相将富集 Cl(Candela et al., 1986; Keppler et al., 1991; Kilinc et al., 1972; Stefanini et al., 1996)。同时, 随着压力的降低, Cl 强烈富集于流体相中(Huang Peng et al., 2000)。同时, 流体包裹体的研究也表明 Cu 在流体相中主要以氯化物形式存在(Gammons et al., 1997; Loueks et al., 1999)。因此, 在本次研究中发现 Cu(Mo)矿床成矿岩体磷灰石具有相对较高的 Cl 含量, Mo(W)矿床成矿岩体中的磷灰石具有相对较高的 F 含量, 这正是由于 F、Cl 对不同矿化元素的迁移具有一定的选择性造成的结果。

岩浆-热液系统中 S 含量及种类对成矿作用具有至关重要的作用, 而磷灰石由于含有大量的 SO_3 , 并且本身具有较强的稳定性, 因此对磷灰石中 SO_3 含量的变化对于岩浆-热液系统的成矿作用具有重要意义。影响磷灰石 SO_3 含量的主要因素是岩浆体系的硫逸度、 f_{O_2} 以及压力(Imai, 2002)。在氧化条件下, 随着岩浆体系中 f_{O_2} 的增加, 磷灰石 SO_3 含量也增加。S 在硅酸盐熔体中主要以硫化物(还原态 S^{-2})和硫酸盐类(氧化态 SO_4^{-2})的形式存在。在高 f_{O_2} 条件下, 绝大多数 S 以 SO_4^{-2} 和 SO_2 的形式溶解在硅酸盐熔体中(Oxtoby et al., 1978), 而且氧化态的 S 在岩浆中具有较大的溶解度(Zhu Yongfeng et al., 1998; Zhang Dehui et al., 2001), 尤其是 SO_4^{-2} 在岩浆中的溶解度是硫化物的 10 倍以上(Jugo, 2009), 因此相应的岩浆将更加富 S, 大幅度

增加岩浆的初始铜钼金含量(Sun et al., 2013)。在岩浆演化过程中,如果 f_{O_2} 较低, S 呈 S^{-2} , 而且当 S 达到饱和后, 就会结晶出磁黄铁矿等硫化物或发生硫化物熔体的分离, 岩浆中绝大多数的铜将进入磁黄铁矿或硫化物熔体中而发生分散(Lynton et al., 1993), 不利于成矿。相反, 如果岩浆处于氧化状态, 那么当 S 达到饱和后, 就不会形成硫化物而是形成硬石膏斑晶(Candela et al., 1989), 这样就不会产生不混溶的硫化物熔体, 而有利于斑岩型铜矿床的形成。在硫化物未饱和的条件下, Cu、Mo 在岩浆中具不相容性, 结晶分异作用可使 Cu、Mo 在残余相中富集(Bornhorst, 1986)。当岩浆中流体达到饱和时, 富集的 Cu、Mo 等成矿元素进入岩浆热液流体中, 有利于形成岩浆热液型矿床。Imai (2002, 2003)通过对斑岩型矿床中含矿岩体和不含矿岩体中磷灰石成分研究, 认为含矿的中酸性岩体中磷灰石 SO_3 含量一般大于 0.1%, 而不含矿的中酸性岩体磷灰石 SO_3 含量一般低于 0.1%。本次研究结果显示 Mo(W)矿床中磷灰石 SO_3 平均含量为 0.17%, Cu(Mo)矿床磷灰石 SO_3 平均含量为 0.16%, 与典型的斑岩型矿床具有相似的 SO_3 含量(Imai, 2002, 2003; Yao Chunliang et al., 2007; Xiao Bo et al., 2009), 而这也是这些成矿岩体形成 Cu、Mo 矿化的有利条件之一。但是, 相对于德兴铜厂斑岩铜矿和驱龙铜矿等典型大型、超大型斑岩型铜矿(Yao Chunliang et al., 2007; Xiao Bo et al., 2009), 本次研究的 Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石的 SO_3 含量相对较低。同时, 无论是岩浆硬石膏还是热液硬石膏均未出现在本次研究的 Cu(Mo)矿床中。这说明东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo)矿床的成矿岩浆具有相对较低的 f_{O_2} 和 S 含量, 而这可能也是造成区域内 Cu(Mo)矿化规模较小的原因之一。

6 结论

通过对东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo)和 Mo(W)两种不同矿化类型的成矿岩体中磷灰石成分的研究, 得出以下结论:

(1)东秦岭地区 160~140Ma Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体中的磷灰石具有一定的成分差异。相对于 Cu(Mo)矿床, Mo(W)矿床成矿岩体磷灰石具有相对较高的 F/Cl 比值和 MnO 含量, 说明 Mo(W)矿床成矿岩体的岩浆源区具有更为强烈的沉积物源区特征。从华北板块南缘到北秦岭, 再到

南秦岭地区, 成矿岩体的磷灰石 F/Cl 比值和 MnO 含量在逐渐降低, 说明岩浆源区中幔源岩浆物质在逐渐增多, 矿化类型也逐渐由 Mo(W)转变为 Cu(Mo), 说明成矿岩浆的源区特征对矿化类型具有一定的约束性。

(2)Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石成分特征显示两种矿化的成矿岩体具有相似的氧化还原状态。Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石含有相对高的 F 含量, 较高的 F 含量能促使熔体中水溶解度的升高, 提高羟基含量从而增强 Mo 的配分系数, 有利于 Mo 矿化。Cu(Mo)矿床成矿岩体的磷灰石含有相对较高的 Cl 含量则与铜的分配系数与 Cl 含量呈正相关关系, 且 Cu 在流体相中主要以氯合物形式存在有关。不同矿化类型具有不同的挥发份含量, 表明挥发份类型对不同矿化元素具有一定的选择性。

(3)Cu(Mo)和 Mo(W)矿床成矿岩体的磷灰石含有相似的 SO_3 含量, 与斑岩型矿床中含矿岩体磷灰石的 SO_3 范围相一致, 而这也是形成 Cu、Mo 矿化的有利条件之一。但是, 相对于典型大型、超大型斑岩型铜矿, Cu(Mo)矿床成矿岩体中磷灰石的 SO_3 含量略低, 推测成矿岩浆相对较低的 f_{O_2} 和 S 含量可能是造成区域内 Cu(Mo)矿化规模较小的原因之一。

致谢:本次研究工作得到了西北有色地质勘查局地质勘查院和西北有色地质勘查局 713 总队大力支持, 野外工作中 713 总队的任涛、张西社教授级高级工程师, 王鹏、郭延辉、刘凯工程师及中国地质科学院矿产资源研究所向君峰博士给予了支持与协助; 匿名审稿人对文章提出了很多具有建设性的建议, 在此一并表示感谢。

References

- Anthony E. Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 100th Anniversary Special Paper, 100:1287~1312.
- Ayers J C, Watson E B. 1991. Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society A335*: 365~375.
- Ayers J C, Watson E B. 1993. Apatite/fluid partitioning of rare earth elements and strontium: experimental results at 1.0 GPa and 1000 °C and application to models of fluid-rock interaction. *Chemical Geology*, 110: 299~314.
- Belousova E A, Walters S, Griffin W L, O'Reilly S Y. 2001.

- Trace-element signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, northwestern Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48(4): 603~619.
- Bornhorst T J, Rose Jr W I. 1986. Partitioning of gold in young calc-alkalic volcanic rocks from Guatemala. *The Journal of Geology*, 412~418.
- Boudreau A E, Kruger F J. 1990. Variation in the composition of apatite through the Merensky cyclic unit in the Western Bushveld Complex. *Economic Geology*, 85: 737~745.
- Brehler B, Fuge R. 1974. Chlorine. *Handbook of geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1~36.
- Burnham C W. 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2d ed. New York: John Wiley and Sons, 71~136.
- Candela P A. 1986. Toward a thermodynamic model for the halogens in magmatic systems: an application to melt-vapor-apatite equilibria. *Chemical Geology*, 57: 289~301.
- Candela P A, Holland H D. 1986. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems: the origin of porphyry-type ore deposits. *Economic Geology*, 81: 1~19.
- Candela J, Winant C D, Bryden H L. 1989. Meteorologically forced subinertial flows through the Strait of Gibraltar. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 94: 12667~12679.
- Cao Mingjian, Li Guangming, Qin Kezhang, Seitmuratova Eleonora Yusupovha, Liu Yongsheng. 2012. Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from central Kazakhstan: implications for petrogenesis and mineralization. *Resource Geology*, 62(1): 63~83.
- Carroll M R, Rutherford M J. 1987. The stability of igneous anhydrite: experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 El Chichon trachyandesite and other evolved magmas. *J. Petrol.*, 28: 781~801.
- Carroll M, Rutherford M J. 1988. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state—results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *American Mineralogist*, 73: 845~849.
- Chen Lei, Wang Zongqi, Yan Zhen, Wu Fafu, Ren Tao, Guo Yanhui. 2014a. Metallogenesis of 150~140 Ma porphyry-skarn CuMoFe(Au) deposit in Shanyang-Zhushui ore concentration area, Qinling. *Acta Petrologica Sinica*, 30(2): 415~436 (in Chinese with English abstract).
- Chen Lei, Yan Zhen, Wang Zongqi, Wu Fafu, Ren Tao, Guo Yanhui, Wang Peng. 2014b. Mineralogical characteristic of the Yanshanian granitic rocks in Shanyang-Zhushui ore concentration area: An indicator for the magmatic nature and metallogenesis. *Acta Geologica Sinica*, 88(1): 109~133 (in Chinese with English abstract).
- Chen Lei, Yan Zhen, Wang Zongqi, Wang Ruiting, Ning Lei, Gan Changjian, Dai Junzhi. 2015. Diversity of the 160~140Ma Cu (Mo) and Mo (W) mineralization in East Qinling: Constraint on the geochemistry and magma source of the metallogenic rocks. *Acta Petrologica Sinica*, 31(8): 2383~2401 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yanjing, Li Chao, Zhang Jing, Li Zheng, Wang Hhaihua. 2000. Sr and O isotopic characteristics of porphyries in the Qinling molybdenum deposit belt and their implication to genetic mechanism and type. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 43(Suppl. 1): 82~94.
- Chen Yanjing, Zhai Mingguo, Jiang Shaoyong. 2009. Significant achievements and open issues in study of orogenesis and metallogenesis surrounding the North China continent. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2695~2726 (in Chinese with English abstract).
- Creaser R A, Gray C M. 1992. Preserved initial⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in apatite from altered felsic igneous rocks: a case study from Middle Proterozoic of South Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2789~2795.
- Dai Junzhi, Zhang Xishe, Yu Kangping, Wang Ruiting, Gao Jusheng, Ren Tao, Yuan Haichao, Li Jianbin. 2016. Spatial-temporal distribution, ore-controlling factors and prospecting potential of Mesozoic Mo, Cu deposits in East Qinling Mountains, Shaanxi Province. *Mineral Deposits*, 35(4): 809~828 (in Chinese with English abstract).
- Ekstrom T K. 1972. The distribution of fluorine among some coexisting minerals. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34: 192~200.
- Gammons C H, Williams-Jones A E. 1997. Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment. *Economic Geology*, 92: 45~59.
- Guo Xianqing, Yan Zhen, Wang Zongqi, Fu Changlei, Chen Lei. 2014. Tectonic setting of Lijiabian Ti-Fe deposit in Shanyang-Zhushui ore concentration area, Qinling Orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 30(2): 437~450 (in Chinese with English abstract).
- Harrison T M, Watson E B. 1984. The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic consideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1467~1477.
- Heinrich C A, Gunther D, Audetat A, Ulrich T, Frischknecht R. 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27: 755~758.
- Heinrich W, Churakov S S, Gottschalk M. 2004. Mineral-fluid equilibria in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂-NaCl and the record of reactive fluid flow in contact metamorphic aureoles. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148: 131~149.
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39: 864~889.
- Henerson P. 1980. Rare earth element partition between sphene, apatite and other coexisting minerals at the Kangerdlugssuaq Intrusion, East Greenland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 72: 81~85.
- Hou Zengqian, Xie Yuling, Xu Wenyi, Li Yinqing, Zhu Xiangkun, Zaw K, Beaudoin G, Rui Zongyao, Huang Wei, Luobu Ciren.

2007. Yulong deposit, East Tibet: A high-sulfidation Cu-Au porphyry copper deposit in the eastern Indo-Asian collision zone. *International Geology Review*, 49: 235~258.
- Hu Haizhu, Li Nuo, Deng Xiaohua, Chen Yanjing, Li Yi. 2013. Indosinian Mo mineralization in Qinling area and prospecting potential. *Geology in China*, 40(2): 549~565 (in Chinese with English abstract).
- Huang Dianhao, Wu Chenyu, Du Andao, He Hongliao. 1994. Re-Os isotope ages of molybdenum deposits in east Qinling and their significance. *Mineral Deposits*, 13(3): 221~229 (in Chinese with English abstract).
- Huang Peng, Gu Xuexiang, Tang Juxing. 2000. A study on Cu, Mo migration and precipitation mechanism in the Yulong porphyry Cu-Mo deposit, Xizang. *Acta Geologica Sichuan*, 20(1): 57~61 (in Chinese with English abstract).
- Imai T, Slichter C P, Yoshimura K, Kosuge K. 1993. Low frequency spin dynamics in undoped and Sr-doped La_2CuO_4 . *Physical Review Letters*, 70: 1002.
- Imai A. 2002. Metallogenesis of porphyry Cu deposits of the western Luzon arc, Philippines: K-Ar ages, SO_3 contents of microphenocrystic apatite and significance of intrusive rocks. *Resource Geology*, 52: 147~161.
- Imai A. 2003. Variation of Cl and SO_3 contents of microphenocrystic apatite in intermediate to silicic igneous rocks of Cenozoic Japanese island arcs: Implications for porphyry Cu metallogenesis in the Western Pacific Island arcs. *Resource Geology*, 54: 357~372.
- Isuk E E. 1983. Behavior of molybdenum in alkali silicate melts: effects of excess SiO_2 and CO_2 . *Lithos*, 16: 17~22.
- Ivanova V S, Terent'ev V F. 1975. Nature of metal fatigue. *Metallurgiya*, Moscow.
- Jahnke R A. 1984. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *American Journal of Science*, 284: 58~78.
- Jugo P J. 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology*, 37: 415~418.
- Ke Changhui, Wang Xiaoxia, Yang Yang, Qi Qiuju, Fan Zhongping, Gao Fei, Wang Xiuyuan. 2012. Rock-forming and ore-forming ages of the Nantai Mo polymetallic deposit in North Qinling Mountains and its zircon Hf isotope composition. *Geology in China*, 39(6): 1562~1576 (in Chinese with English abstract).
- Keppler H, Wyllie J P. 1991. Partitioning of Cu, Sn Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite- H_2O -HCl and haplogranite- H_2O -HF. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109: 139~150.
- Kilinc I A, Burnham C W. 1972. Partitioning of Chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8kilobars. *Economic Geology*, 67: 231~235.
- Kravchuk I F, Malinin S D, Senin V G, Dernov P V F. 2000. Molybdenum partition between melts of natural and synthetic aluminosilicates and aqueous-salt fluids. *Geochem. Int.*, 38: 130~137.
- Kröner A, Zhang G W, Sun Y. 1993. Granulites in the Tongbai area, Qinling belt, China: Geochemistry, petrology, single zircon geochronology, and implications for the tectonic evolution of Eastern Asia. *Tectonics*, 12(1): 245~255.
- Kudrin A V. 1985. The solubility of tugarinovite MoO_2 in aqueous solutions at elevated temperatures. *Geochem. Int.*, 22: 126~138.
- Li Nuo, Chen Yanjing, Zhang Hui, Zhao Taiping, Deng Xiaohua, Wang Yun, Ni Zhiyong. 2007. Molybdenum deposits in East Qinling. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences (Beijing); Peking University)*, 14(5): 186~198 (in Chinese with English abstract).
- Li Yongfeng, Mao Jingwen, Hu Huabin, Guo Baojian, Bai Fengjun. 2005. Geology, distribution, types and tectonic settings of Mesozoic molybdenum deposits in East Qinling area. *Mineral Deposits*, 24(3): 292~304 (in Chinese with English abstract).
- Li Yinqing, Rui Zongyao and Cheng Laixian. 1981. Fluid inclusions and mineralization of the Yulong porphyry Copper (Molybdenum) deposit. *Acta Geologica Sinica*, 3: 216~231 (in Chinese with English abstract).
- London D, Wolf M B, Morgan G B, Garrido M G. 1999. Experimental silicate-phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of Albuquerque batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain. *Journal of Petrology*, 40: 215~240.
- Loueks R R, Mavrogenes J A. 1999. Gold solubility in supercritical hydrothermal brined measures in synthetic fluids inclusions. *Science*, 284: 2159~2163.
- Lowenstern J B, Mahood G A, Rivers M L, Sutton S R. 1991. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase. *Science*, 252(5011): 1405~1409.
- Lu Songnian, Chen Zhihong, Li Huaikun, Hao Guojie, Zhou Hongying, Xiang Zhengqun. 2004. Late Mesoproterozoic-Early Neoproterozoic evolution of the Qinling orogen. *Geological Bulletin of China*, 23(2): 107~112 (in Chinese with English abstract).
- Lu Xinxiang, Xiao Qinghui, Dong You, Li Xiaobo, Chang Qiuling. 2000. Granitoid Tectonic Map of Qinling Belt (1:1000000). Xi'an: Xi'an Cartographic Publishing Home (in Chinese).
- Lu Xinxiang, Luo Zhaohua, Huang Fan, Gu Deming, Li Mmingli, Yang Zongfeng, Huang Ddanfeng, Liang Tao, Liu Chuanquan, Zhang Zheng, Gao Yuan. 2011. Mo deposit types and mineralization assemblage characteristics in Qinling-Dabie Mountain area. *Geology in China*, 38(6): 1518~1535 (in Chinese with English abstract).
- Luo Dezheng. 1995. The metallogenic characteristics of copper deposit in intermediate acid intrusive in the Lengshuigou-Xianguangfang district, Shaanxi Province. *Henan Geology*, 13(2): 91~94 (in Chinese with English abstract).
- Luo Mingjiu, Zhang Fuming, Dong Qunying, Xu Yongren, Li Shimei, Li Kunhua. 1991. Molybdenum Deposits in China.

- Zhengzhou: Henan Press of Science and Technology, 1~425 (in Chinese).
- Lynton S J, Candela P A, Piccoli P M. 1993. An experimental study of the partitioning of copper between pyrrhotite and a high silica rhyolitic melt. *Economic Geology*, 88: 901~915.
- Mao Jingwen, Zhang Zhaochong, Zhang Zuoheng, Du Andao. 1999. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W(Mo) deposit in the northern Qilian Mountains and its geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (11~12): 1815~1818.
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Bierlein F, Qu Wenjun, Du Andao, Ye Huishou, Pirajno F, Li Houming, Guo Baojian, Li Yongfeng, Yang Zeqiang. 2008. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (18): 4607~4626.
- Mathez E A, Webster J D. 2005. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1275~1286.
- Mattauer M, Matte P, Malavielle J, Tapponnier P, Maluski H, Xu ZQ, Lu YL and Tang YQ. 1985. Tectonics of the Qinling belt: Build-up and evolution of eastern Asia. *Nature*, 317 (6037): 496~500.
- Meng Qingren, Zhang Guowei. 2000. Geologic framework and tectonic evolution of the Qinling orogen, central China. *Tectonophysics*, 323(3-4): 183~196.
- Nagasawa H. 1970. Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth and Planetary Science Letters*, 9: 359~364.
- Oxtoby D W, Levesque D, Weis J J. 1978. A molecular dynamics simulation of dephasing in liquid nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 68: 5528~5533.
- Parat C, Chaussod R, Lévêque J, Dousset S, Andreux F. 2002. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science*, 53: 663~670.
- Parat F, Holtz F. 2005. Sulfur partition coefficient between apatite and rhyolite: the role of bulk S content. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 150: 643~651.
- Peng Genyong, Juhr J F, McGee J J. 1997. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite. *American Mineralogist*, 82: 1210~1224.
- Pichavant M, Montel J M, Richard L R. 1992. Apatite solubility in peraluminous liquids: experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 3855~3861.
- Rempel K U, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 687~696.
- Ren Tao, Wang Ruiting, Wang Xiangyang, Xia Changling, Guo Yanhui. 2009. A way and method for prospecting copper deposit in the Zhashui-Shanyang sedimentary basin in the Qinling orogenic belt. *Acta Geologica Sinica*, 83(11): 1730~1738 (in Chinese with English abstract).
- Roeder P L, MacArthur D, Ma X P, Palmer G R, Mariano A N. 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72: 801~811.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, Xu Jue, Zhang Hongtao. 1984. Porphyry copper (molybdenum) deposit of China. Beijing: Geological Publishing House, 1~350 (in Chinese with English abstract).
- Rui Zongyao, ZhaoYiming, Wang Longsheng, Wang Yitian. 2003. Role of volatile components in formation of skarn and porphyry deposits. *Mineral Deposits*, 22(1): 141~148 (in Chinese with English abstract).
- Sotnikov V I, Ponomarchuk V A, Shevchenko D O, Berzina A N. 2003. The Aksug porphyry Cu-Mo deposit in northeastern Tuva;⁴⁰ Ar/³⁹ Ar geochronology and sources of matter. *Geologiyai Geofizika*, 44: 1119~1132.
- Sotnikov E E, Moskovkin A S. 2006. Gas-chromatographic determination of 1, 1-dimethylhydrazine in water. *Journal of Analytical Chemistry*, 61: 129~132.
- Stefanini B, Williams-Jones A E. 1996. Hydrothermal evolution in the Calabona porphyry Copper System (Sardinia, Italy); the path to an uneconomic deposit. *Economic Geology*, 91: 774~791.
- Streck M J, Dilles J H. 1998. Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith. *Geology*, 26: 523~526.
- Sun Weidong, Liang, Huaying, Ling Mingxing, Zhan Meizhen, Ding Xing, Zhang Hong, Yang Xiaoyong, Li Yiliang, Ireland T R, Wei Qirong, Fan Weiming. 2013. The link between reduced porphyry copper deposits and oxidized magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 263~275.
- Tingle T N, Fenn P M. 1984. Transport and concentration of molybdenum in granite molybdenite systems; Effects of fluorine and sulfur. *Geology*, 12: 156~158.
- Tollari N, Barnes S J, Cox R A, Nabi H. 2008. Trace element concentrations in apatites from the Sept-les Intrusive Suite, Canada—implications for the genesis of nelsonites. *Chemical Geology*, 252: 180~190.
- Treloar P J, Colley H. 1996. Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications. *Mineralogical Magazine*, 60: 285~301.
- Ulrich T, Gunthor D, Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399: 676~679.
- Wang Dongsheng, Wang Ruiting, Dai Junzhi, Wang Changan, Li Jianhua, Chen Lixiang. 2009. "Dual Ore-Controlling Factors" characteristics of metallic deposits in the Qinling Orogenic Belt. *Acta Geologica Sinica*, 83(11): 1717~1729 (in Chinese with English abstract).

- Wang Tao, Zhang Zongqing, Wang Xiaoxia, Zhang Chengli. 2005. Neoproterozoic collisional deformation in the core of the Qinling orogen and its age: Constrained by zircon SHRIMP dating of strongly deformed syncollisional granites and weakly deformed granitic veins. *Acta Geologica Sinica*, 79(2): 220~231 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tao, Zhang Guowei, Wang Xiaoxia, Li Wuping. 1999. A possible dynamic characteristics of more continental blocks, ocean basin and weak subduction and the granite evolution: An example from the granites in the core of the Qinling orogenic belt, Central China. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 35(6): 659~667 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tao, Wang Xiaoxia, Zhang Guowei, Pei Xianzhi, Zhang Chenli. 2003. Remnants of a Neoproterozoic collisional orogenic belt in the core of the Phanerozoic Qinling orogenic belt (China). *Gondwana Research*, 6(4): 699~710.
- Wang T, Pei X Z, Wang X X, Hu N G. 2005. Orogen-parallel westward oblique uplift of the Qinling basement complex in the core of the Qinling orogen (China): An example of oblique extrusion of deep-seated metamorphic rocks in a convergent orogen. *Journal of Geology*, 113(2): 181~200.
- Wang Tao, Wang Xiaoxia, Tian Wei, Zhang Chenli, Li Wuping, Li Shan. 2009. North Qinling Paleozoic granite associations and their variation in space and time: Implications for orogenic processes in the orogens of Central China. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 52(9): 1359~1384, doi: 10.1007/s11430-009-0129-5.
- Wang Zongqi, Wang Tao, Yan Zhen, Yan Quanren. 2002. Late Paleozoic forearc accretionary piggyback type basin system in the South Qinling, Central China. *Regional Geology of China*, 21(8-9): 456~464 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zongqi, Yan Quanren, Yan Zhen, Wang Tao, Jiang Chuanfa, Gao Lianda, Li Qiugeng, Chen Junlu, Zhang Yingli, Liu Ping, Xie Chunling, Xiang Zhongjin. 2009. New division of the main tectonic units of the Qinling Orogenic belt, Central China. *Acta Geologica Sinica*, 83(11): 1527~1546 (in Chinese with English abstract).
- Warner S, Martin R F, Abdel-Rahman A F M, Doig R. 1998. Apatite as a monitor of fractionation, degassing, and metamorphism in the Sudbury igneous complex, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 36: 981~999.
- Wass S Y, Henderson P, Elliott C J. 1980. Chemical homogeneity and metasomatism in the upper mantle: evidence from rare earth and other elements in apatite-rich xenoliths in basaltic nodules from Eastern Australia. *Philosophical Transactions of the Royal Society A297*: 333~346.
- Watson E B. 1979. Apatite saturation in basic to intermediate magmas. *Geophysical Research Letters*, 6: 937~940.
- Watson E B. 1980. Apatite and phosphorus in mantle source regions: an experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar. *Earth and Planetary Science Letters*, 51: 322~335.
- Webster J D, Tappen C M, Mandeville C W. 2009. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-melt-fluid. II: Felsic silicate systems at 200MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 559~581.
- Webster J D. 1997. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 1017~1029.
- Wei Qingguo, Yao Junming, Zhao Taiping, Sun Yali, Li Jing, Yuan Zhenglei, Qiao Bo. 2009. Discovery of a ~1.9Ga Mo deposit in the eastern Qinling orogen; Molybdenite Re-Os ages of the Longmudian Mo deposit in Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2747~2751 (in Chinese with English abstract).
- Williams-Jones A E, Migdisov A A, Archibald S M and Xiao Z F. 2002. Vapor-transport of ore metals. In: Hellmann R, Wood S A, eds. *Water-rock Interaction: A tribute to David A Crerar*. The Geochemical Society, Special Publication; 279~305.
- Williams-Jones A E, Heinrich C A. 2005. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Special Paper*, 100: 1287~1312.
- Wolf M B, London D. 1994. Apatite dissolution into peraluminous haplogranite melt: an experimental study of solubilities and mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 4127~4145.
- Wolf M B, London D. 1995. Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granitic liquids: differential apatite, monazite, and xenotime solubilities during anatexis. *American Mineralogist*, 80: 765~775.
- Wu Fafu, Wang Zongqi, Yan Zhen, Chen Lei, Xia Changling, Guo Yanhui, Peng Yuanming. 2014. Geochemical characteristics, zircons U-Pb ages and Lu-Hf isotopic composition of the Yanshanian intermediate-acidic plutons in Shangyang-Zhashui areas, Qinling Orogenic belt. *Acta Petrologica Sinica*, 30(2): 451~471 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Bo, Qin Kezhang, Li Gangming, Li Jinxiang, Xia Daixiang, Chen Lei, Zhao Junxing. 2009. S-rich, highly-oxidized ore-bearing magma in the Qulong giant porphyry-type Cu-Mo deposit in Southern Tibet-Evidence from magmatogenic anhydrite. *Acta Geologica Sinica*, 83(12): 1860~1868 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Ren Tao, Li Jianbing, Wang Ruiting, Xian Changling, Gou Yanhui, Dai Junzhi, Shen Zhichao. 2012. Zircon U-Pb age and petrogenesis of ore-bearing granitoid for the Chigou Cu-Mo deposit from the Zhashan basin, Shaanxi Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 15~26 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Wang Ruiting, Ren Tao, Li Jianbing, Dai Junzhi. 2015. Origin of Late Mesozoic granitoids in the newly discovered Zha-Shan porphyry Cu district, South

- Qinling, central China, and implications for regional metallogeny. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 184~197.
- Yan Zhen, Wang Zongqi, Yan Quanren, Wang Tao, Xiao Wenjiao, Li Jiliang, Han Fangling, Chen Junlu, Yang Yuncheng. 2006. Devonian sedimentary environments and provenance of the Qinling orogen: Constraints on Late Paleozoic southward accretionary tectonics of the North China craton. *International Geology Review*, 48(7): 585~618.
- Yan Zhen, Wang Zongqi, Wang Tao, Yan Quanren, Xiao Wenjiao, Li Jiliang, Han Fangling, Chen Junlu. 2007. Tectonic setting of Devonian sediments in the Qinling orogen: Constraints from detrital modes and geochemistry of clastic rocks. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 1023~1042 (in Chinese with English abstract).
- Yao Chunliang, Lu Jianjun, Guo Weimin. 2007. Compositional difference between three generations of apatite from Tongchang porphyry copper deposit, Jiangxi Province, Southeast China. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(1): 31~40 (in Chinese with English abstract).
- Ye Huishou. 2006. The mesozoic tectonic evolution and Pb-Zn-Ag metallogeny in the south margin of North China Craton. Ph. D. dissertation. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1~217 (in Chinese).
- Zhang Benren, Chen Dexing, Li Zejiu, Gu Xiaoming, Jiang Jingye, Hu Yike, Li Fangling, Guo Wuyan, Li Yaocheng. 1989. *Region Geochemistry of Shanyang-Zhashui Metallogenic Belt*, Shaanxi Province. Wuhan: Press of China University of Geosciences, 1~221 (in Chinese).
- Zhang Chengli, Liu Liang, Zhang Guowei, Wang Tao, Chen Danling, Yuan Hongling, Liu Xiaoming, Yan Yunxiang. 2004. Determination of Neoproterozoic post-collisional granites in the North Qinling Mountains and its tectonic significance. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing)*, 11(3): 33~42 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Dehui, Zhang Wenhui, Xu Guojian. 2001. Exsolution and evolution of magmatic hydrothermal fluids and their constraints on the porphyry ore-forming system. *Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing)*, 8(3): 193~202.
- Zhang Guowei, Zhang Benren, Yuan Xuecheng, Xiao Qinghui. 2001. Qinling Orogenic Belt and Continental Dynamics. Beijing: Science Press, 1~855 (in Chinese).
- Zhang Yinglong. 2002. Geological features and the metallogenetic conditions of acid-intermediate acid small rock bodies in Xiaohekou area of Shanyang County, Shaanxi Province. *Geology of Shaanxi*, 20(2): 27~38 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Huaping, Qi Sijing. 1997. Copper ore prospecting breakthrough in Shangzha area of Shaanxi Province. *Northwestern Geology*, 18(1): 18~21 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Huaping, Ye Lei, Gan Baoxing, Wang Changqing. 2003. The relationship to basin constructure system with metallogenic in Shan (yang)-Zha (shui)-Zhen (an)-Xun (yang) area. *Northwestern Geology*, 36(1): 52~58 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Yongfeng. 1998. The dissolution of sulfur in magmatic melt behavior. *Geological Science and Technology Information*, 17(2): 35~38 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 陈雷, 王宗起, 闫臻, 吴发富, 任涛, 郭延辉. 2014a. 秦岭山阳-柞水矿集区 150~140Ma 斑岩-砂卡岩型 CuMoFe(Au) 矿床成矿作用研究. *岩石学报*, 30(2): 415~436.
- 陈雷, 闫臻, 王宗起, 吴发富, 王瑞廷, 任涛, 郭延辉, 王鹏. 2014b. 陕西山阳: 柞水矿集区燕山期岩体矿物学特征: 对岩浆性质及成矿作用的指示. *地质学报*, 88(1): 109~133.
- 陈雷, 闫臻, 王宗起, 王瑞廷, 宁磊, 甘昌勇, 代军治. 2015. 东秦岭 160~140Ma Cu(Mo) 和 Mo(W) 成矿作用的差异性: 来自成矿岩体的地球化学及其岩浆源区的证据. *岩石学报*, 31(8): 2383~2401.
- 陈衍景, 李超, 张静, 李震, 王海华. 2000. 秦岭钼矿带斑岩体铍氧同位素特征与岩石成因机制和类型. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 30(增刊): 64~72.
- 陈衍景, 翟明国, 蒋少涌. 2009. 华北大陆边缘造山过程与成果研究的重要进展和问题. *岩石学报*, 25(11): 2695~2726.
- 代军治, 张西社, 鱼康平, 王瑞廷, 高菊生, 任涛, 袁海潮, 李剑斌. 2016. 陕西秦岭东部地区中生代钼、铜矿床时空分布规律、控矿因素及找矿潜力分析. *矿床地质*, 35(4): 809~828.
- 郭现轻, 闫臻, 王宗起, 付长全, 陈雷. 2014. 山阳-柞水矿集区李家砭 Ti-Fe 矿床成矿构造背景研究. *岩石学报*, 30(2): 437~450.
- 胡海珠, 李诺, 邓小华, 陈衍景, 李毅. 2013. 秦岭地区印支期钼矿化特征及找矿前景. *中国地质*, 40(2): 549~565.
- 黄典豪, 吴澄宇, 杜安道, 何红蓼. 1994. 东秦岭地区钼矿床的铍-钼同位素年龄及其意义. *矿床地质*, 13(3): 221~230.
- 黄朋, 顾雪祥, 唐菊兴. 2000. 西藏玉龙斑岩铜(钼)矿金属迁移、沉淀机制探讨. *四川地质学报*, 20(1), 57~61.
- 柯昌辉, 王晓霞, 杨阳, 齐秋菊, 樊忠平, 高非, 王修缘. 2012. 北秦岭南台钼多金属矿床成岩成矿年龄及锆石 Hf 同位素组成. *中国地质*, 39(6): 1562~1576.
- 李诺, 陈衍景, 张辉, 赵太平, 邓小华, 王运, 倪智勇. 2007. 东秦岭斑岩钼矿带的地质特征和成矿构造背景. *地学前缘(中国地质大学(北京); 北京大学)*, 14(5): 186~198.
- 李荫清, 芮宗瑶, 程莱仙. 1981. 玉龙斑岩铜(钼)矿床的流体包裹体及成矿作用研究. *地质学报*, 3: 216~231.
- 李永峰, 毛景文, 胡华斌, 郭保健, 白凤军. 2005. 东秦岭钼矿类型、特征、成矿时代及其地球动力学背景. *矿床地质*, 24(3): 292~304.
- 卢欣祥, 肖庆辉, 董有, 李晓波, 常秋玲. 2000. 秦岭花岗岩大地构造图(1:1000000). 西安: 西安地图出版社.
- 卢欣祥, 罗照华, 黄凡, 谷德敏, 李明立, 杨宗峰, 黄丹峰, 梁涛, 刘传权, 张震, 高源. 2011. 秦岭一大别山地区钼矿类型与矿化组合特征. *中国地质*, 38(6): 1518~1535.
- 陆松年, 陈志宏, 李怀坤, 郝国杰, 周红英, 相振群. 2004. 秦岭造

- 山带中—新元古代(早期)地质演化. 地质通报, 23(2): 107~112.
- 罗德正. 1995. 陕西冷水沟—下官房一带中酸性侵入体成矿特征. 河南地质, 13(2): 91~94.
- 罗铭玖, 张辅民, 董群英, 许永仁, 黎世美, 李昆华. 1991. 中国钼矿床. 郑州: 河南科学技术出版社, 1~425.
- 毛景文, 叶会寿, 王瑞廷, 代军治, 简伟, 向君锋, 周珂, 孟芳. 2009. 东秦岭中生代钼铅锌银多金属矿床模型及其找矿评价. 地质通报, 28(1): 72~79.
- 任涛, 王瑞廷, 王向阳, 夏长玲, 郭延辉. 2009. 秦岭造山带柞水—山阳沉积盆地铜矿勘查思路与方法. 地质学报, 83(11): 1730~1738.
- 芮宗瑶, 黄崇軻, 齐国明, 徐珏, 张洪涛. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床. 北京: 地质出版社, 1~350.
- 芮宗瑶, 赵一鸣, 王龙生, 王义天. 2003. 挥发份在夕卡岩型和斑岩型矿床形成中的作用. 矿床地质, 22(1): 141~148.
- 王东生, 王瑞廷, 代军治, 王长安, 李建华, 陈荔湘. 2009. 秦岭造山带金属矿床的“二元控矿”特征. 地质学报, 83(11): 1717~1729.
- 王涛, 张国伟, 王晓霞, 李伍平. 1999. 一种可能的多陆块、小洋盆、弱俯冲的动力学特征及其花岗岩演化特点——以秦岭造山带核部及其花岗岩为例. 南京大学学报(自然科学版), 35(6): 659~667.
- 王涛, 张宗清, 王晓霞, 王彦斌, 张成立. 2005. 秦岭造山带核部新元古代碰撞变形及其时代—强变形同碰撞花岗岩与弱变形脉体锆石 SHRIMP 年龄限定. 地质学报, 79(2): 220~231.
- 王宗起, 王涛, 闫臻, 闫全人. 2002. 秦岭晚古生代弧前增生的背驮型盆地体系. 地质通报, 21(8-9): 456~464.
- 王宗起, 闫全人, 闫臻, 王涛, 姜春发, 高联达, 李秋根, 陈隽璐, 张英利, 刘平, 谢春林, 向忠金. 2009. 秦岭造山带主要大地构造单元的新划分. 地质学报, 83(11): 1527~1546.
- 魏庆国, 姚军明, 赵太平, 孙亚莉, 李晶, 原振雷, 乔波. 2009. 东秦岭发现~1.9Ga 钼矿床—河南龙门店钼矿床 Re-Os 定年. 岩石学报, 25(11): 2747~2751.
- 吴发富, 王宗起, 闫臻, 陈雷, 夏长玲, 郭延辉, 彭远民. 2014. 秦岭山阳—柞水地区燕山期中酸性侵入岩地球化学特征、锆石 U-Pb 年龄及 Lu-Hf 同位素组成. 岩石学报, 30(2): 451~471.
- 肖波, 秦克章, 李光明, 李金祥, 夏代祥, 陈雷, 赵俊兴. 2009. 西藏驱龙巨型斑岩 Cu-Mo 矿床的富 S、高氧化性含矿岩浆. 地质学报, 83(12): 1860~1868.
- 谢桂青, 任涛, 李剑斌, 王瑞廷, 夏长玲, 郭延辉, 代军治, 申志超. 2012. 陕西柞山盆地池沟铜钼矿区含矿岩体的锆石 U-Pb 年龄和岩石成因. 岩石学报, 28(1): 15~26.
- 闫臻, 王宗起, 王涛, 闫全人, 肖文交, 李继亮, 韩芳林, 陈隽璐. 2007. 秦岭造山带泥盆系形成构造环境: 来自碎屑岩组成和地球化学方面的约束. 岩石学报, 23(5): 1023~1042.
- 姚春亮, 陆建军, 郭维民. 2007. 江西省铜厂斑岩铜矿磷灰石世代和成分特征研究. 矿物学报, 27(1): 31~40.
- 叶会寿. 2006. 华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 1~217.
- 张本仁, 陈德兴, 李泽九, 谷晓明, 蒋敬业, 胡以铿, 李方林, 郭五寅, 李耀成. 1989. 陕西柞水—山阳成矿带区域地球化学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1~221.
- 张成立, 刘良, 张国伟, 王涛, 陈丹玲, 袁洪林, 柳小明, 晏云翔. 2004. 北秦岭新元古代后碰撞花岗岩的确定及其构造意义. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 11(3): 33~42.
- 张德会, 张文淮, 许国建. 2001. 岩浆热液出溶和演化对斑岩成矿系统金属成矿的制约. 地学前缘(中国地质大学, 北京), 8(3): 193~202.
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 肖庆辉. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社, 1~855.
- 张银龙. 2002. 陕西省山阳县小河口地区酸性—中酸性岩体地质特征及其成矿地质条件分析. 陕西地质, 20(2): 27~38.
- 朱华平, 祁思敬. 1997. 陕西柞山地区铜矿找矿突破口的选择. 西北地质, 18(1): 18~21.
- 朱华平, 叶磊, 甘宝新, 汪长青. 2003. 山柞镇旬地区盆地体制与金属成矿关系. 西北地质, 36(1): 52~58.
- 朱永峰. 1998. 硫在岩浆熔体中的溶解行为综述. 地质科技情报, 17(2): 35~38.

Characteristics of Apatite from 160~140 Ma Cu (Mo) and Mo (W) Deposits in East Qinling

CHEN Lei¹⁾, YAN Zhen²⁾, WANG Zongqi¹⁾, WANG Kunming¹⁾

1) MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;

2) Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037

Abstract

East Qinling hosts two types of mineralization deposits: 160~140 Ma porphyry and porphyry-skarn Cu(Mo) deposits, and Mo(W) deposits. This study carried out composition analysis of the apatite collected from the ore-forming rocks. The results show that the apatites in these two deposits are magmatic in origin, although there are some differences between main compositions and volatile matters. Apatites from the Mo(W) deposits have higher F/Cl values (81~262) and MnO contents (0.05%~0.91%, averaging 0.25%) than that of the Cu(Mo) deposits (0.8~25; 0.02%~0.18%, averaging 0.07%), indicating that the magmatic source of the Mo(W) deposits is distinctly characterized by sedimentation provenance. With the change of geotectonic locations from the southern margin of the North China Plate to the North Qinling orogenic belt and the South Qinling orogenic belt, the F/Cl values and MnO contents of apatites from the metallogenic intrusive rocks decrease gradually, suggesting that the mantle material in magmatic source gradually increased. Meanwhile, mineralization types changed from Mo(W) type to Cu(Mo) type, and this change indicates that the characteristics of the magma source have certain restraints on the mineralization types. In addition, the apatites of ore-forming rocks in the Cu(Mo) and Mo(W) deposits contain various volatile contents, which have a certain selectivity for mineralization elements. Apatites of the Mo(W) deposits have higher F content (2.83%~5.81%, averaging 3.97%) than the Cu(Mo) deposits (0.69%~3.76%, averaging 2.78%). And higher F contents can not only improve hydroxyl content in the melt but also increase the partition coefficient of Mo, which then promotes Mo mineralization. Apatites of Cu(Mo) deposits have higher Cl content (0.13%~1.14%, averaging 0.45%) than the Mo(W) deposits (0%~0.04%, averaging 0.03%), which may be related to the Cu occurrence as chloride compound in the fluid phase, and the coefficient distribution of Cu in the melt and fluid presents positively relationship with Cl content. Apatite contents in the Cu(Mo) and Mo(W) deposits are similar with an average SO₃ content of 0.17%, which is consistent with the SO₃ content of apatite from the typical porphyry deposits. However, in comparison with typical large and super-large porphyry Cu deposits, ore-forming rocks of Late Jurassic-Early Cretaceous Cu(Mo) deposits in East Qinling have relatively lower SO₃ content in apatite; correspondingly, ore-forming magma contains lower oxygen fugacity and S content. This may be one of the reasons resulting in small-scale Cu(Mo) mineralization in East Qinling.

Key words: volatile matter; apatite; porphyry-skarn Cu(Mo) and Mo(W) deposit; East Qinling