云南香格里拉红山铜矿石硫化物环带及地质意义

俎波¹ 薛春纪^{1**} 亚夏尔¹ 王庆飞¹ 梁华英² 赵毅¹ 刘铭涛¹ ZU Bo¹, XUE ChunJi^{1**}, YA XiaEr¹, WANG QingFei¹, LIANG HuaYing², ZHAO Yi¹ and LIU MingTao¹

1. 地质过程与矿产资源国家重点实验室,中国地质大学地球科学与资源学院,北京 100083

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2012-09-19 收稿, 2013-01-18 改回.

Zu B, Xue CJ, Ya XE, Wang QF, Liang HY, Zhao Y and Liu MT. 2013. Sulfide zonal texture and its geological significance of ores from the Hongshan copper deposit in Shangri-la, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 29 (4):1203-1213

Abstract The Hongshan copper deposit, located in Shangri-la, Yunnan, China, is tectonically situated in the southern part of Sanjiang Tethyan Zhongdian island arc. It is one of the most significant deposits in this district and gets very popular concerned since its discovery with hotly debated about the genesis. It occurs slate, metaclastics and limestone interbedding with medium-basic volcanic rock and volcanoclastic rock and intruded by intermediate-acidity and ultrabasic dykes or stocks. Lenticular copper sulfide ore-bodies occur in bedded skarn bodies or adjacent to it, and is disrupted by post-metallogenic faults. The copper ores develop sulfide zonal texture with pyrite as nuclear, chalcopyrite as intermediate zone and pyrrhotite as external zone. Pyrite in the core is usually euhedral or subhedral crystal while the coating chalcopyrite and pyrrhotite are anhedral. Chalcopyrite precipitate around the early-formed pyrite, pyrrhotite which acted as the main body of the sulfide zonal texture grows around the chalcopyrite. The inner sulfide is generally replaced by the outer one. The sulfide zonal texture precipitates from the inside out as the following order: pyrite-chalcopyritepyrrhotite. Analysis of trace elements and S isotopes exhibit similar characteristics from different sulfides of the zonal texture, for example, moderate REE and strong Eu depletion with a gentle seagull REE pattern; riched in HFSE as U, Th, Zr, Hf and depleted in LILE as Rb, Sr and Ba; both the REE and TE distribution patterns of sulfides are similar to those of ultrabasic rocks in Hongshan area; whereas from nuclear pyrite to intermediate chalcopyrite and to external pyrrhotite, the total trace elements and REEs (2 REE 0. 17371 $\times 10^{-6}$, 1. 22626 $\times 10^{-6}$ and 5. 25925 $\times 10^{-6}$) shows gradually increasing meanwhile Co/Ni and Se/Te gradually decreasing pattern. The above features indicate the mineralizing fluid trapping more crustal component during evolution. The $\delta^{34}S_{v,cDT}$ of 24 sulfides have a magmatic feature ranging from 3. 81% and 5. 23%, and an order as $\delta^{34}S_{V-CDT}(Po) < \delta^{34}S_{V-CDT}(Ccp) < \delta^{34}S_{V-CDT}(Py)$, indicating that the sulfur fractionation hadn't reached an thermodynamic equilibrium. The sulfide zonal texture of ores from Hongshan deposit is formed by a magmatic-dominated mineralizing fluid precipitating as the order pyrite-chalcopyrite-pyrrhotite, and accompanied with the decreasing of H₂S and O₂fugacity or arising of pH value from the earlier to later.

Key words Sulfide zonal texture; Trace elements; S isotope; Hongshan copper deposit; Shangri-la, Yunnan Province

摘 要 云南香格里拉县红山铜矿是三江义敦岛弧带南端重要铜矿床,颇受关注,成因认识分歧大。矿区出露上三叠统板 岩、变碎屑岩和灰岩夹中基性火山岩、火山碎屑岩以及少量侵入其中的中酸性和超基性岩脉、岩株,透镜状铜硫化物矿体产在 顺层状矽卡岩体内或边部,成矿后断裂明显。矿石中普遍发育以黄铁矿为核部、黄铜矿为中间带、磁黄铁矿为边部带的硫化

^{2.} 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640

^{*} 本文受国家重点基础研究发展计划(2009CB421005)、国家自然科学基金(41072069、40930423、40772061)和高等学校学科创新引智计划(B07011)联合资助.

第一作者简介: 俎波, 男, 1989 年生, 硕士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业

^{**} 通讯作者:薛春纪,男,1962年生,教授,博士生导师,从事矿床学、矿产普查与勘探教学和研究工作,E-mail: chunji. xue@ cugb. edu. cn

物环带,其中核部黄铁矿呈立方体自形-半自形晶,黄铜矿呈他形晶围绕黄铁矿沉淀,磁黄铁矿呈他形分布在黄铜矿外围,内带 常被外带硫化物溶蚀交代。环带从内到外硫化物先后沉淀,矿物生成顺序为黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿。环带中三种硫化物矿 物的 REE 配分曲线和微量元素蛛网图极为相似,负 Eu 异常显著,富集 U、Th、Zr、Hf,亏损 Rb、Sr、Ba,与矿区超基性岩表现出较 高相似性;环带从内到外, \sum REE(0.17371×10⁻⁶、1.22626×10⁻⁶、5.25925×10⁻⁶)和微量元素含量依次升高,Co/Ni 和 Se/Te 比值降低,指示矿石硫化物沉淀过程中,可能伴随热液体系内地壳物质不断增加。环带中硫化物矿物 δ^{34} S_{V-CDT 这都带磁黄铁矿}(4.47%) < δ^{34} S_{V-CDT 中间带黄铜矿}(4.58%) < δ^{34} S_{V-CDT 核带} (4.65%),三种硫化物间 没有达到同位素平衡分馏。红山铜矿石环带结构是岩浆热液为主成矿流体中黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿先后晶出成因,伴随 硫化物环带的形成,热液系统从早到晚 H₂S 和 O₂ 逸度降低或 pH 升高过程。

关键词 硫化物环带;微量元素;硫同位素;红山铜矿;云南香格里拉

中图法分类号 P578.2; P595; P618.41

云南香格里拉县红山铜矿床是国土资源大调查以来在 三江中北段发现和评价的一处重要铜矿。铜矿化与顺层状 产出的砂卡岩体空间关系密切(周维全等,1976;赵准,1995; 黄崇柯等,2001),所在区域还产有普朗、浪都、雪鸡坪等俯冲 背景中的一系列铜矿床,它们构成斑岩-砂卡岩成矿系统(杨 岳清等,2002;曾普胜等,2004)。红山铜矿床颇受关注,前人 对成岩成矿时代(李建康等,2007;黄肖潇等,2012)、区域成 矿系统(宋保昌等,2006;徐兴旺等,2006)、成矿岩体特征(王 新松等,2011)、同位素地球化学(王守旭等,2008)等进行了 研究。杨岳清等(2002)、侯增谦等(2003)认为是远程熔体-溶液交代形成,王守旭等(2008)通过稳定同位素研究认为是 中酸性火山岩局部同化碳酸盐围岩生成的富钙次生岩浆就 位于碎屑岩与碳酸盐岩之间的构造薄弱带冷凝固结成矿,中 国地质科学院矿产资源研究所(2006^①)认为是早三叠世 VMS 型矿床叠加了晚三叠世岩浆活动所形成, 宋保昌等 (2006)、徐兴旺等(2006)通过对含铁钙硅质岩的研究认为 红山铜矿为陆相热泉喷流沉积成因,近年李建康等(2007)、 李文昌等(2011)认为是印支期铜矿之上叠加燕山期钼成矿 作用形成。本文在块状硫化物矿石中发现"黄铁矿-黄铜矿-磁 黄铁矿"环带,通过矿相学及环带结构中元素和S同位素分 析,试图为理解矿石的形成过程提供硫化物结构-化学约束。

1 区域地质

红山铜矿位于西南三江义敦岛弧带南端的中甸弧内。 义敦岛弧带呈近 SN 向延伸,东侧以甘孜-理塘缝合带为界与 扬子陆块相邻,西侧以德格-乡城断裂为界与中咱微陆块为 邻,是晚三叠世甘孜-理塘洋向西俯冲形成的岛弧带(杨岳清 等,2002;侯增谦等,2004;Hou *et al.*,2007)。这个构造带经 历了洋陆碰撞、弧陆碰撞及碰撞后伸展、陆内汇聚等地质过 程,发育有岛弧安山岩和中酸性岩浆侵入体(侯增谦等, 2003;杨岳清等,2002)。

晚三叠世,位于义敦岛弧东侧的甘孜-理塘洋向义敦岛 弧下俯冲。在俯冲过程中,义敦岛弧先坳陷后隆升,坳陷时 在原中-下三叠统浅海相沉积物之上发育了一套巨厚的碎屑 岩、碳酸盐岩及火山岩系,这套沉积岩系构成了义敦岛弧地 层的主体,即曲嘎寺组 (T_3q) 、图姆沟组 (T_3t) 和喇嘛垭组 (T,lm)。义敦岛弧北部昌台弧,由于俯冲角度较陡,具有较 强的拉性弧特征,发育大量双峰式火山岩,形成"呷村"式块 状硫化物矿床(莫盲学等,1993;侯增谦等,2003);义敦岛弧 南部,由于俯冲角度较缓,具有压性弧特征,产生大量钙碱性 浅成、超浅成侵入岩,构成了中甸弧斑岩-砂卡岩成矿带,形 成一系列斑岩、砂卡岩矿床,如普朗、雪鸡坪、春都等(杨岳清 等,2002;侯增谦等,2003;曾普胜等,2004)。三叠纪之后甘 孜-理塘洋彻底闭合,义敦岛弧在东西挤压应力下发生碰撞 造山作用,诱发广泛的花岗岩浆上侵,而南段中甸弧由于碰 撞作用较弱,岩浆活动也仅发现休瓦促和热林两个花岗岩岩 株,近年发现铜厂沟与红山也存在燕山期成矿作用(李建康 等,2007;李文昌等,2011,2012)。在青藏高原碰撞隆起的影 响下,义敦岛弧发生陆内汇聚作用,在中甸地区发育大规模 逆冲推覆构造和走滑剪切活动,在甸弧内甭哥地区还有斑岩 体的侵位并伴有金的矿化,在有几组断裂交汇的地表形成多 个小岩瘤,估计深部连为一体(杨岳清等,2002)。

2 矿床地质

红山铜矿区由老到新主要出露上三叠统曲嘎寺组二、三 段(T₃q²³)和图姆沟组二段(T₃t²)(图1)。曲嘎寺组二段 (T₃q²)为深灰-灰色灰岩、板岩、变砂岩夹玄武岩、火山碎屑 岩、变砾岩、硅质岩,发育水平层理;曲嘎寺组三段(T₃q³)为 深灰-灰色板岩、变砂岩、杂砂岩、灰岩,夹变砾岩、角砾状灰 岩、硅质岩,发育水平层理。图姆沟组二段(T₃t²)为灰-深灰 色板岩、含粉砂质绢云板岩、变砂岩、安山岩、英安岩、流纹岩 夹火山碎屑岩、硅质岩(陈应明等,1999^②)。赋矿层位为曲 嘎寺组二段(T₃q²)砂泥质板岩、大理岩和结晶灰岩,其中板 岩分布最广,大理岩呈透镜状夹于板岩中(王守旭等,2008; 黄崇轲等,2001)。含硫化物环带的块状硫化物矿石即赋存

中国地质科学院矿产资源研究所. 2006. 西南三江中甸斑岩型 铜金矿找矿模型及技术方法

② 陈应明等. 1999. 1:50000 红山幅地质图说明书. 云南省地质 矿产勘查开发局



图1 红山铜矿区地质图(据云南省地质调查院,2004^①;王守旭等,2008 修改)

1-第四纪冲积、坡积、冰川堆积砂、砾、泥砾岩层;2-上三叠统图姆沟组二段板岩、砂岩、安山岩、夹火山碎屑岩、硅质岩;3-上三叠统曲嘎寺组三段 板岩、砂岩、石灰岩,夹副砾岩、硅质岩;4-上三叠统曲嘎寺组二段灰岩、板岩、砂岩夹玄武岩火山碎屑岩、变质副砾岩;5-印支期石英二长斑岩; 6-印支期闪长玢岩;7-印支期石英闪长玢岩;8-超基性岩;9-大理岩;10-角岩;11-砂卡岩;12-矿体;13-矿体及其编号;14-矿化体;15-逆断层;16-地 层产状

Fig. 1 Geological sketch map of the Hongshan skarn copper deposit (after Wang et al., 2008)

于曲嘎寺组二段角岩与大理岩之间的矽卡岩内或边部。

矿区零星出露中酸性侵入岩岩脉、岩株(图1),以印支 期闪长玢岩、石英闪长玢岩、石英二长斑岩为主,东南部还有 少量超基性岩。闪长玢岩分布在矿区东北部,与矿区主要构 造线方向一致,呈北西向延伸,规模较大,厚度达10m,延伸 1km以上;呈脉状侵入于曲嘎寺组砂板岩层中,主要成分为 斜长石和少量角闪石、石英,见黑云母、次闪石、绢云母和绿 泥石等蚀变矿物,斑状结构,斑晶为中长石和普通角闪石,粒



图 2 红山铜矿床矿石组构特征

(a)-含铜磁黄铁矿矿石,硫化物主要为磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿,脉石矿物主要为石榴石等矽卡岩矿物,见黄铜矿在磁黄铁矿中浸染状产出;(b)-含铜磁铁矿矿石,见磁铁矿与磁黄铁矿及石英黄铜矿脉;(c)-含铜辉钼矿矿石,矽卡岩为主,含萤石及浸染状辉钼矿;(d)-磁黄铁 矿、黄铜矿呈浸染状交代石榴石等矽卡岩矿物(-).Ct-石榴石;Fl-萤石;Mt-磁铁矿;Mo-辉钼矿;Py-黄铁矿;Ccp-黄铜矿;Po-磁黄铁矿

Fig. 2 Ore-textures of Hongshan copper deposit

度由岩体中心向边缘变细,属钙碱性系列。石英闪长玢岩位 于矿区东南角,呈岩株产出,灰黑色,见斜长石斑晶,成岩年 龄为216.1±3.2Ma(黄肖潇等,2012),地球化学性质与普朗 复式岩体相似,是印支期甘孜-理塘洋向西俯冲时产物。石 英二长斑岩分布在矿区西北部,主要成分为斜长石、钾长石 和石英,具斑状结构,斑晶主要为长石、石英,局部发育硅化、 黄铁矿化、辉钼矿化;侯增谦等(2003)研究认为属钙碱性和 强过铝质系列;全岩 Rb-Sr 同位素年龄为216Ma(云南省地质 矿产局,1990;李文昌等,2010)。近年在红山钻探发现隐伏 Cu-Mo 矿化花岗斑岩体,被认为与上部石英脉中的辉钼矿成 矿有直接联系,花岗斑岩 LA-ICP-MS U-Pb 测年为81.1± 0.5Ma(王新松等,2011),石英脉中辉钼矿 Re-Os 年龄为77 ±2Ma(徐兴旺等,2006,李文昌等,2011),表明红山除了印 支期 Cu 多金属成矿作用之外,还存在燕山晚期形成于造山 后伸展环境的花岗斑岩型 Cu-Mo 成矿作用。在红山矿区东 侧出露超基性岩,主要为透闪蛇纹滑石化变形橄榄岩,属甘 孜-理塘洋壳残留蛇绿岩岩片(李文昌等,2010)。

红山位于乡城-格咱断裂以东、黑水塘复式背斜西翼,矿 区为一单斜构造,岩层倾向约 240°,倾角 60°~80°。矿区 F1、F2、F3、F4 均为成矿期后断层(图1)。

红山铜矿有4个主矿体(图1),分别编号为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、 Ⅳ,并有钨、钼矿化。铜矿体产出于上三叠统曲嘎寺组二段 地层中,总体北北西走向,倾角60°左右,含矿部位主要为大 理岩与板岩接触部位。围岩主要为矽卡岩、角岩与大理岩。 矿体的形态和空间分布与矽卡岩一致,呈不规则透镜状。主 矿体长158~1258m,平均厚度3.92~19.5m,Cu平均品位 1.01%,其中Ⅰ号矿体最大,长度达到1500m(陈应明等, 1999)。矽卡岩通常与角岩、大理岩相间排列。铜矿体几乎 全部赋存在矽卡岩内或边部,仅有少量以脉状形式产在角岩 和大理岩中且铜品位较低(侯增谦等,2003)。



图 3 红山铜矿石硫化物环带结构

(a)-在含铜磁黄铁矿矿石中,由内到外"黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿"硫化物环带结构普遍存在;(b)-含铜磁黄铁矿矿石中硫化物环带结构在 部分位置密集分布;(c)-黄铁矿在核部,黄铜矿围绕黄铁矿,磁黄铁矿围绕黄铜矿,显示明显的硫化物环带结构;(d)-较完整的硫化物环带 结构,黄铁矿被中间带黄铜矿交代,整个硫化物环带结构被磁黄铁矿交代成浑圆状;(e)-硫化物环带中核部黄铁矿呈立方体晶形,中间带黄 铜矿较薄;(f)-较完整的硫化物环带,核部黄铁矿自形好,中间带黄铜矿稳定存在,但在拐角位置明显减薄,形成港湾状;(g)-核部黄铁矿自 形较好,黄铜矿沿黄铁矿裂隙进入黄铁矿内部;(h)-边部带磁黄铁矿溶蚀中间带黄铜矿甚至核部黄铁矿,在磁黄铁矿中见黄铜矿溶蚀残余; (i)-边部带磁黄铁矿交代溶蚀黄铜矿和黄铁矿,在磁黄铁矿中有黄铜矿交代残余;(j)-中间带黄铜矿围绕在黄铁矿周围,在部分位置被边部 带磁黄铁矿交代溶蚀成港湾状;(k)-边部带磁黄铁矿溶蚀黄铜矿,直接与黄铁矿接触;(l)-中间带黄铜矿围绕在黄铁矿周围,被边部带磁黄 铁矿溶蚀,呈不规则轮廓.(a-d)-野外及手标本现象;(e,f)-手标本磨光面现象;(g-l)-反射光下

Fig. 3 Sulfide zonal texture of Hongshan copper deposit

铜矿石自然类型包括含铜磁黄铁矿(图 2a)、含铜磁铁 矿(图 2b)、含铜辉钼矿、含铜方铅矿闪锌矿、含铜白钨矿等, 含铜磁黄铁矿矿石是最主要类型。矿石中金属硫化物主要 为磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿,其次为辉钼矿、方铅矿、闪锌 矿、辉铋矿、斑铜矿、白钨矿;脉石矿物主要有石榴子石、辉 石、阳起石、斜长石、方解石、石英,次为黑云母、绿泥石、绿帘 石、绢云母、沸石、萤石等(图2c)。矿石矿物呈块状、浸染状 和条带状构造和溶蚀交代(图2d)、粒状等结构。"黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿"构成的硫化物环带结构普遍出现在块状 含铜磁黄铁矿矿石中(图3)。



图4 云南红山铜矿石硫化物环带 REE 配分曲线(球粒陨石标准化值据 Sun and Mcdonough, 1989)

Fig. 4 The chondrite-nomalized REE distribution patterns of the sulfide zonal texture, Hongshan copper ores (normalization values after Sun and Mcdonough, 1989)



图 5 红山铜矿石硫化物环带微量元素蛛网图(球粒陨石标准化值据 Sun, 1980)

Fig. 5 The chondrite-nomalized trace element spidergram of the sulfide zonal texture, Hongshan copper ores (normalization values after Sun, 1980)

表 1 云南红山铜矿石硫化物环带稀土元素分析结果(×10⁻⁶) Table 1 Rare trace elements analysis results of the sulfide zonal texture, Hongshan copper deposit (×10⁻⁶)

样品号	h7c	h9c	h7b h9b		h7a	h9a	
分析矿物	黄铁矿		黄铜	黄铜矿		磁黄铁矿	
环带中位置			中间带		边部带		
La	0.0293	0.01712	0.2114	0.15794	0.915	0.7314	
Ce	0.06362	0.03746	0.4928	0.2854	1.5388	1.29	
Pr	0.00844	0.00236	0.0497	0.0325	0. 19974	0.1735	
Nd	0.04364	0.01798	0. 2298	0.1247	0.8156	0.799	
Sm	0.01574	0.00246	0.08532	0.02838	0.2302	0.3028	
Eu	0.00158	0.00126	0.00848	0.00556	0. 02582	0.03744	
Gd	0.02244	0.00436	0. 13316	0.02794	0.3226	0.473	
Tb	0.00366	0.00044	0.02738	0.00618	0.05948	0.09336	
Dy	0.02516	0.00546	0. 19194	0.03488	0.4104	0.6764	
Ho	0.00446	0.00026	0.03832	0.00726	0.07698	0.1312	
Er	0.01562	0.00298	0. 10544	0.0186	0.2144	0.362	
Tm	0.00168	0.00076	0.01472	0.00348	0.02746	0.0468	
Yb	0. 01394	0.00258	0.0968	0.0187	0. 19186	0.3018	
Lu	0.00192	0.00074	0.01264	0.0031	0.0311	0.04036	
Y	0.15218	0.04026	0.9972	0.1857	2.044	3.456	
ΣREE	0.17371		1.22626		5.25925		
δEu	0.25642	1.17344	0.24265	0.60222	0.28898	0.30174	

注:在地质过程与矿产资源国家重点实验室(中国地质大学)ICP-MS 实验室完成,仪器型号 Agilent 公司产 4500A 型质谱仪

3 硫化物环带

红山铜矿体,尤其在 I、Ⅱ、Ⅲ 号矿体中含铜磁黄铁矿块 状矿石内普遍可见硫化物环带(图 3a-c),在环带密集出现的 位置每平方米可达到 40 个之多(图 3b)。含铜磁黄铁矿矿 石中金属矿物主要为磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿,脉石矿物主 要为石榴石、透辉石、阳起石等矽卡岩矿物。

硫化物环带的核部为黄铁矿,多呈立方体(少数五角十 二面体)自形-半自形晶或其集合体,多集中在1~4cm 左右, 大者可超过10cm;中间带为黄铜矿,他形集合体围绕核部黄 铁矿沉淀,带宽从1mm 至1cm 不等;边部带为磁黄铁矿,他 形集合体围绕中间带黄铜矿沉淀(图3c-f)。矿相显微镜下 可见,矿石硫化物环带的外部带对内部带的交代溶蚀现象 (图3g-1),内部带、尤其核部黄铁矿常被中间带黄铜矿交代 溶蚀成浑圆状(图3j,k)、不规则轮廓(图3k,1)。这些矿相 学现象反映环带从内到外硫化物先后形成晶出,矿物的生成 顺序是黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿。 表 2 云南红山铜矿石硫化物环带微量元素分析结果(×10⁻⁶) Table 2 Trace elements analysis results of the sulfide zonal texture, Hongshan copper deposit (×10⁻⁶)

样品号	h7c	h9c	h7b	h9b	h7a	h9a		
分析矿物	黄铁矿		黄铜矿		磁黄铁矿			
环带中位置	核部		中间	中间带		边部带		
Rb	0.06398	0.01846	0. 19878 0. 18768		0.09704	0. 19012		
Ba	1.5882	0.396	3.316	1.1876	2.35	0.9952		
Th	0.05276	0.02842	0. 12234	0.06686	0. 19012	0. 16928		
U	0.02048	0.01032	0.04716	0.01724	0.0982	0. 17358		
Та	0.05666	0.03708	0.0565	0.02892	0.07704	0.06398		
Nb	0.01242	0. 02568	0.08408	0.00672	0.1309	0.2312		
Sr	0.7306	0.08202	0.4718	0.43	0.2866	0.3014		
Zr	8.2000	1.3772	5.15	0.3592	3.116	4.004		
Hf	0.4558	0.07466	0.3112	0.02738	0.2376	0.2814		
Ti	5.3580	3.028	29.86	6.824	47.4	66.84		
Co	727.20	385.60	4.018	1.992	1.0416	1.2334		
Ni	19.898	32.460	2.080	1.8768	6.578	6.184		
Se	22.340	17.060	14.082	12.808	12.810	12.940		
Те	13.930	8.168	16.632	16.116	21.740	17.244		
Th	0.05276	0.02842	0. 12234	0.06686	0. 19012	0. 16928		
U	0.02048	0.01032	0.04716	0.01724	0.0982	0. 17358		
Se/Te	1.84619		0.82071		0.66982			
Co/Ni	24. 21281		1.49	1.49656		0. 17890		

注:在地质过程与矿产资源国家重点实验室(中国地质大学)ICP-MS 实验室完成,仪器型号 Agilent 公司产 4500A 型质谱仪

表 3 云南 红 山 铜 矿 石 硫 化 物 环 带 硫 同 位 素 分 析 结 果 (δ³⁴ S_{v.CDT} ‰)

Table 3 Sulfur isotopic compositions (δ^{34} S_{V-CDT}‰) of sulfide zonal texture, Hongshan copper deposit

样品号	h1	h2	h5	h7	h8	h9	h10	h14	平均
边部带磁黄铁矿	5.17	4.80	4.32	4.16	4.26	4.63	4.59	3.81	4.47
中间带黄铜矿	4.82	5.07	4.21	4.36	4.66	4.42	4.83	4.29	4.58
核部黄铁矿	5.22	5.23	4.34	4.48	4.65	4.55	4.77	3.94	4.65

注:在地质过程与矿产资源国家重点实验室(中国地质大学)稳定同 位素实验室完成,仪器型号 EA-Isoprime 质谱仪

4 元素和同位素分析

采用金刚石切刀切割、物理破碎、淘洗过筛和实体显微 镜逐粒挑选方法,从硫化物环带中分别选得核部黄铁矿、中 间带黄铜矿、边部带磁黄铁矿单矿物样品,纯度95%,在玛瑙 研钵中磨至200目后进行微量元素的ICP-MS分析和硫同位 素组成分析。元素分析在地质过程与矿产资源国家重点实 验室(中国地质大学)完成,仪器型号为美国Agilent公司产 4500A型质谱仪。硫化物环带微量元素分析结果见表1、表 2,REE 配分曲线见图4,微量元素蛛网图见图5。

硫同位素分析采用 SO₂ 法在地质过程与矿产资源国家 重点实验室(中国地质大学)完成,先用氧化法将硫化物样品 加热到 1200℃燃烧成 SO₂ 气体,之后利用 EA-Isoprime 同位 素质谱仪分析,结果采用国际标准 CDT 表达,分析误差 ≤0.2‰,分析结果见表3、图6。



图 6 云南红山铜矿硫化物环带硫同位素分布直方图 Fig. 6 S-isotopic histogram of sulfide zonal texture, Hongshan copper deposit

5 讨论

红山硫化物环带普遍出现在含铜硫化物矿石中,而在含 铜磁铁矿等其它矿石类型中少见,说明这种环带结构是成矿 过程中硫化物阶段的典型现象,反映了 Cu、Fe 硫化物矿化的 某些重要性质。每个硫化物环带(图3),核部为黄铁矿,中 间带是黄铜矿,边部带为磁黄铁矿,三种硫化物矿物同心环 状分布,形似"鸟眼"状;核部原来立方体自形晶黄铁矿常被 中间带黄铜矿溶蚀交代成浑圆状,沿裂理中间带黄铜矿、甚 至边部带磁黄铁矿常把核部黄铁矿溶蚀交代为港湾状不规 则边界;中间带黄铜矿也常有被边部带磁黄铁矿溶蚀交代成 波状弯曲而呈不规则边界的明显现象。这些现象证明硫化 物环带外部带对内部带有明显溶蚀交代,在红山硫化物矿化 阶段,黄铁矿(FeS₂)、黄铜矿(FeCuS₂)、磁黄铁矿(Fe_{1x}S)先 后晶出,三种硫化物矿物之间并非平衡共生而呈伴生关系。

红山硫化物环带核部黄铁矿样品 δ^{34} S_{V-CDT} = 3.94‰ ~ 5.23‰(平均4.65‰),中间带黄铜矿样品 δ^{34} S_{V-CDT} = 4.21‰ ~ 5.07‰(平均4.58‰),边部带磁黄铁矿样品 δ^{34} S_{V-CDT} = 3.81‰ ~ 5.17‰ (平均4.47‰), δ^{34} S_{V-CDT边部带磁黄铁矿} < δ^{34} S_{V-CDT中间带黄铜矿} < δ^{34} S_{V-CDT电间带黄铜矿} < δ^{34} S_{V-CDT} < δ^{34} S_{V-CDT电间带黄铜矿} < δ^{34} S_{V-CDT} <



图 7 红山矿区超基性岩 REE 配分曲线(a)和微量元素蛛网图(b)(数据来源于李文昌等,2010) Fig. 7 REE distribution patterns and trace element spidergram of ultrabasic rocks in Hongshan area (data after Li *et al.*, 2010)

表 3 和图 6 反映红山铜矿石硫化物环带的 δ^{34} S_{v-CDT}集中分布 于 3. 81‰ ~ 5. 23‰之间, 极差仅 1. 42‰, 均值为 4. 56‰; 集 中分布且较低的 δ^{34} S 值可能指示矿石硫统一来源于深源岩 浆(陈岳龙等, 2005; 陕亮等, 2009)。

红山铜矿石硫化物环带核部黄铁矿、中间带黄铜矿、边 部带磁黄铁矿,虽然晶出有先后,且在环带中位置不同,但不 同硫化物矿物具有极为相似的微量元素特征(图4、图5)。 它们的轻重稀土元素分异均不明显,Eu负异常显著(ðEu平 均0.478), REE 配分曲线呈平缓"海鸥"型(图4);微量元素 蛛网图均较为平坦,硫化物环带中不同硫化物均富集 U、Th、 Zr、Hf等高场强元素,而亏损 Rb、Sr、Ba等大离子亲石元素。 这可能说明硫化物环带中成矿金属元素具有相对一致的来 源。通过与矿区中酸性侵入岩(图略)、基性-超基性岩(图 7)进行对比,发现硫化物环带 REE 和微量元素特点与矿区 中酸性侵入岩明显不同,而与矿区超基性岩十分相似。由于 基性-超基性岩代表了下地壳或上地幔的来源,而中酸性岩 代表了地壳深部的来源,因此可以判断成矿金属与深部岩浆 关系密切。

从表1、表2和图4、图5可见,红山铜矿石硫化物环带由 内到外,即从核部黄铁矿到中间带黄铜矿,再到边部带磁黄 铁矿,硫化物的 Σ REE 依次升高(表 1、图 4)。硫化物矿物微 量元素含量的变化受内、外两方面因素影响,内因是硫化物 矿物的成分和结构,外因是晶出硫化物矿物的热液介质的物 理化学条件。内因方面,红山铜矿石硫化物环带结构中的黄 铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿均为铁的硫化物矿物,元素组成相 似;黄铜矿中阳离子还有铜,铁(WI族)、铜(IB族)属第四周 期相邻族元素,铁为过渡金属,亲硫性明显,铜是亲硫元素, 铁铜元素晶体化学性质相近(韩吟文等,2003;刘英俊等, 1984; White, 2009);虽然黄铁矿具有等轴立方原始格子晶 体结构,黄铜矿是四方体心格子结构,磁黄铁矿为六方原始 格子结构(Hall and Stewart, 1973; Tossell et al., 1981; 李胜 荣,2008),但已有文献中黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿对微量元 素、尤其 REE 没有明显选择性富集趋势(Gadzhiev et al., 2000)。所以,红山铜矿石硫化物环带中微量元素的变化可

能主要由于热液介质物理化学条件变化等外因所致。矿床 地质特征指示红山铜矿石的成因与矽卡岩具有密切的联系 (赵准,1995;侯增谦等,2003;王守旭等,2008)。矽卡岩相 关矿化的实质是通过岩浆活动来自地球较深部的化学元素 与岩浆所侵入的钙镁质盖层岩石发生化学反应的过程,常表 现出显著的多阶段长期性矿化特点,从早到晚不同矿化阶 段,地壳浅部成矿物质和大气降水参与矿化的程度不断加强 (薛春纪等,2006; Meinert et al., 2005; Pirajno, 2008)。在红 山铜矿床所在地区,若以三叠系沉积盖层代表上地壳,其 Σ REE = 109.4 × 10⁻⁶ ~ 220.8 × 10⁻⁶,平均 169.3 × 10⁻⁶(黄 建国和张留青,2005),中性和酸性侵入岩来自地壳相对深 处,其∑REE = 192.6×10⁻⁶ ~ 315.0×10⁻⁶,平均 218.9× 10⁻⁶(黄肖潇等,2012),基性-超基性岩来自下地壳或上地 幔,其∑REE = 9.77×10⁻⁶~99.82×10⁻⁶,平均41.86×10⁻⁶ (李文昌等,2010);可见,研究区从上地幔到下地壳再到地壳 深部,ΣREE升高趋势明显。红山铜矿石硫化物环带先后晶 出的黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿的微量元素总量,尤其 Σ REE 依次升高的变化特点很可能是矿化热液中地壳等更浅部物 质更多参与成矿的响应。

REE³⁺的离子半径(0.098~0.116nm)与 Fe²⁺(离子半径0.078nm)、Cu²⁺(离子半径0.054nm)差别较大(刘英俊等,1984;王中刚等,1989),REE³⁺替换硫化物晶格中阳离子较难,硫化物矿物中的 REE 主要来自流体包裹体(范建国等,2000;李厚民等,2003;王书来等,2004;毛光周等,2006),可通过硫化物样品稀土元素组成示踪成矿流体的某些性质(毛光周等,2006; Mao *et al.*, 2009)。富 F⁻热液轻重 REE 分异不明显,而富 Cl⁻热液富集 LREE(龙汉生等,2011);红山铜矿石硫化物环带轻重 REE 分异不明显,除解释为对超基性 REE 的继承外,也可能指示硫化物成矿热液富集 F⁻, 矿石中也多见萤石,反映成矿流体具有岩浆热液性质。

红山铜矿石硫化物环带从内到外,硫化物中 Co、Se 含量 均依次降低,Te 含量依次升高,而 Ni 含量有震荡(表2),Co/ Ni 和 Se/Te 比值均依次降低(表2、图8)。热液矿石硫化物 Co/Ni 比值的降低与热液系统温度降低有关(李兆龙等,



图 8 红山铜矿石硫化物环带的 Co-Ni、Se-Te 元素组成

Fig. 8 The Co-Ni and Se-Te compositions of the sulfides zonal texture, Hongshan copper deposit

1989;匡耀求,1991),通常热液矿石硫化物 Se/Te 比值随成 矿温度降低也减小趋势明显(郑永飞,1982)。所以,红山硫 化物环带从核部黄铁矿到中间带黄铜矿再到边部带磁黄铁 矿,可能代表了成矿温度在硫化物矿化过程中逐渐降低的 过程。

6 结论

云南香格里拉县红山铜矿石中发育以黄铁矿为核部、黄 铜矿为中间带、磁黄铁矿为边部带的硫化物环带,内带常被 外带硫化物溶蚀交代,环带中硫化物 δ^{34} S_{V-CDT边部带磁黄铁} (4.47‰) < δ^{34} S_{V-CDT中间带黄铜矿}(4.58‰) < δ^{34} S_{V-CDT核部黄铁} (4.65‰),环带从内到外硫化物先后晶出,矿物生成顺序为 黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿。

环带中三种硫化物矿物微量元素与矿区代表地幔源区的超基性岩相似,环带从内到外,硫化物的ΣREE (0.17371‰、1.22626‰、5.25925‰)和微量元素含量依次升高,Co/Ni和Se/Te 比值依次降低,指示矿石硫化物沉淀过程中,可能伴有热液体系内壳源物质的增加。

红山铜矿石硫化物环带是岩浆热液为主成矿流体中黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿先后晶出成因,伴随硫化物环带的形成,热液系统从早到晚成矿温度逐渐降低,并伴随着 H₂S 和 O₂ 逸度降低或 pH 升高过程。

致谢 野外工作期间得到了云南神川矿业公司斯那次里、 白马康主、鲁茸此里、和建文等同志的指导和帮助;宋庆伟硕 士和陈永健硕士在实验研究过程中给予了很大的帮助;成文 过程中得到了中国地质大学(北京)张德会教授、王建平副教 授、段士刚博士的耐心指导和帮助;作者在此致以诚挚的 感谢!

References

- Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan Province. 1990. Regional Geology of Yunnan Province. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 728 (in Chinese)
- Chen YL, Yang ZF and Zhao ZD. 2005. Isotopic Geochronology and Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 441 (in Chinese)
- Corsini F, Cortecci G, Leone G and Tanelli G. 1980. Sulfur isotope study of the skarn-(Cu-Pb-Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittima, Tuscany, Italy. Economic Geology, 75(1): 83 – 96
- Drüppel K, Wagner T and Boyce AJ. 2006. Evolution of sulfide mineralization in Ferrocarbonatitie, Swartbooisdrif Northwestern Namibia: Constraints from mineral compositions and sulfur isotopes. The Canadian Mineralogist, 44(4): 877 – 894
- Fan JG, Ni P, Su WC, Qi L and Tian JH. 2000. Characteristics and significance of rare earth elements in quartz of Sidaogou hydrothermal gold deposit, Liaoning. Acta Petrologica Sinica, 16(4): 587 – 590 (in Chinese with English abstract)
- Gadzhiev GG, Ismailov SM, Khamidov MM, Abdullaev KK and Sokolov VV. 2000. Thermophysical properties of sulfides of lanthanum, praseodymium, gadolinium, and dysprosium. High Temperature, 38 (6): 875 - 879
- Gustafson LB. 1963. Phase equilibria in the system Cu-Fe-As-S. Economic Geology, 58(5): 667 701
- Hall SR and Stewart JM. 1973. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS₂. Acta Crystallographica, B29: 579 – 585
- Han YW, Ma ZD, Zhang HF, Zhang BR, Li FL, Gao S and Bao ZY. 2003. Geochemistry. Beijing: Geological Publishing House, 54 – 92 (in Chinese)
- Hou ZQ, Yang YQ, Wang HP, Qu XM and Huang DH. 2003. Collision-Orogenic Progress and Mineralization System of Yidun Arc. Beijing: Geological Publishing House, 174 – 183 (in Chinese)
- Hou ZQ, Yang YQ, Qu XM, Huang QH, Lü QT, Tian W, Hai P, Yu JJ and Tang SH. 2004. Tectonic evoluation and mineralization systems

of the Yidun arc orogen in Sanjiang region, China. Acta Geologica Sinica, 78(1): 110-129 (in Chinese with English abstract)

- Hou ZQ, Zaw Khin, Pan GT, Mo XX, Xu Q, Hu YZ and Li XZ. 2007. Sanjiang Tethyan metallogenesis in SW China: Tectonic setting, metallogenic epochs and deposit types. Ore Geology Review, 31 (1 -4): 48-87
- Huang CK, Bai Y, Zhu YS, Wang HZ and Shang XZ. 2001. Yunnan Zhongdian Hongshan copper deposit. In: Huang CK (ed.). China Copper Deposits. Beijing: Geological Publishing House, 324 – 329 (in Chinese)
- Huang JG and Zhang LQ. 2005. The petrochemistry and tectonics of Late Triassic Tumugou Formation in Zhongdian. Yunnan Geology, 24 (2): 186 – 192 (in Chinese with English abstract)
- Huang XX, Xu JF, Chen JL and Ren JB. 2012. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of two periods of intermediate-acid intrusive rocks from Hongshan area in Zhongdian arc. Acta Petrologica Sinica, 28 (5): 1493 – 1506 (in Chinese with English abstract)
- Kuang YQ. 1991. Some problems on the application of trace-element geochemistry. Geology and Prospecting, (3): 48-52 (in Chinese)
- Li HM, Shen YC, Mao JW, Liu TB and Zhu HP. 2003. REE features of quartz and pyrite and their flud inclusions: An example of Jiaojiatype gold deposits, northwestern Jioadong Peninsula. Acta Petrologica Sinica, 19(2): 267 – 274 (in Chinese with English abstract)
- Li JK, Li WC, Wang DH, Lu YX, Yin GH and Xue RS. 2007. Re-Os dating for ore-forming event in the late of Yanshan Epoch and research of ore-forming regularity in Zhongdian arc. Acta Petrologica Sinica, 23(10): 2415 – 2422(in Chinese with English abstract)
- Li SR. 2008. Crystallography and Mineralogy. Beijing: Geological Publishing House, 346 (in Chinese)
- Li WC, Yin GH, Lu YX, Wang YB, Yu HJ, Cao XM and Zhang SQ. 2010. Delineation of Hongshan-Shudu onhiolite melange in Gezan volcanic-magmatic arc and its sagnificance, southwest "Jinsha-Lancang-Nu rivers". Acta Petrologica Sinica, 26(6): 1661 – 1671 (in Chinese with English abstract)
- Li WC, Yin GH, Yu HJ, Lu YX and Liu XL. 2011. The porphyry metallogenesis of Geza volcanic magmatic arc in NW Yunnan. Acta Petrologica Sinica, 27 (9): 2541 – 2552 (in Chinese with English abstract)
- Li WC, Yu HJ, Yin GH, Cao XM, Huang DZ and Dong T. 2012. Re-Os dating of molybdenite from Tongchanggou Mo-polymetallic deposit in Northwest Yunnan and its metallogenic environment. Mineral Deposits, 31(2): 282 – 292 (in Chinese with English abstract)
- Li YB and Liu JM. 2006. Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(7): 1789 1795
- Li ZL, Xu WD and Pang WZ. 1989. Distribution characteristics of microelements in the Au-bearing sulfides from the gold ore deposits in East Shandong Province. Geology and Mineral Resources Research, 4(4): 35 - 46 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. Element Geochemistry. Beijing: Science Press, 1 – 548 (in Chinese)
- Long HS, Luo TY, Huang ZL, Zhou MZ, Yang Y and Qian ZK. 2011. Rare earth element and trace element geochemistry of pyrite ores in the Laochang large size silver ploymetallic deposit of Lancang, Yunnan Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 31(3): 462 – 473 (in Chinese with English abstract)
- Mao GZ, Hua RM, Gao JF, Long GM, Lu HJ, Li WQ and Zhao KD. 2006. Existence of REE in different phases of gold-bearing pyrite in the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province. Acta Mineralogica Sinica, 26(4): 409 – 418 (in Chinese with English abstract)
- Mao GZ, Hua RM, Gao JF, Li WQ, Zhao KD, Long GM and Lu HJ. 2009. Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China. Journal of Rare Earth, 27 (6): 1079 - 1087
- Meinert LD, Dipple GM and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. Economic Geology $100^{\rm th}$ Anniversary Volume, 299-336

- Mo XX, Lu FX, Shen SY, Zhu QW, Hou ZQ, Yang KH, Deng JF, Liu XP, He CX, Ling PY, Zhang BM, Tai DQ, Chen MH, Hou HS, Ye S, Xue YX, Tang J, Wei QR and Fan L. 1993. Volcanism and Mineralization in the Tethys of the Nujiang-Langcangjiang-Jinshajiang Area. Beijing: Geological Publishing House, 1 267 (in Chinese)
- Pirajno F. 2009. Hydrothermal Processes and Mineral Systems. New York: Springer, 535 – 577
- Sakai H. 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochemical Journal, 2(1): 29-40
- Shan L, Zheng YY, Xu RK, Cao L, Zhang YL, Lian YL and Li YH. 2009. Review on sulfur isotopic tracing and hydrothermal metallogenesis. Geology and Resources, 18 (3): 197 – 203 (in Chinese with English abstract)
- Song BC, Cai XP, Xu XW, Wang J, Qin KC and Zhang BL. 2006. Cenozonic hot-spring exhalative mineralization Hongshan copperpolymetallic deposite in Zhongdian, NW Yunnan. Chinese Journal of Geology, 41(4): 700 – 710(in Chinese with English abstract)
- Sun SS. 1980. Lead isotopic study of young volcanic rocks from midocean ridges, ocean islands and island arcs. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 297(1431): 409 – 445
- Sun SS and McDonough WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and process. In: Saunders AD and Norry MJ (eds.). Magmatism in the Ocean Basin. Geological Society, London, Special Publication, 42(1): 313-345
- Tossell JA, Vaughan DJ and Burdetl JK. 1981. Pyrite, marcasite, and arsenopyrite type minerals: Crystal chemical and structural principles. Physics and Chemistry of Minerals, 7(4): 177-184
- Wang SL, Wang JB, Peng SL, Guo ZL and Chou YJ. 2004. REE geochemistry of ore fluids in the Koktag lead-zinc deposit, Xinjiang. Geology in China, 31 (3): 308 – 314 (in Chinese with English abstract)
- Wang SX, Zhang XC, Leng CB, Qin CJ, Wang WQ and Zhao MC. 2008. Stable isotopic compositions of the Hongshan skarn copper deposit in the Zhongdian area and its implication for the copper mineralization process. Acta Petrologica Sinica, 24(3): 480 – 488 (in Chinese with English abstract)
- Wang XS, Bi XW, Leng CB, Tang YY, Lan JB, Qi YQ and Shen NP. 2011. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of granite porphyry in the Hongshan Cu-polymetallic deposit, Zhongdian, Northwest Yunnan, China and its geological implication. Acta Mineralogica Sinica, 31 (3): 315-321 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZG, Yu XL and Zhao ZH. 1989. Rare Earth Elements Geochemistry. Beijing: Science Press, 1 – 535 (in Chinese)
- White WM. 2009. Geochemistry. Maryland: John-Hopkins University Press, 1 – 701
- Xu XW, Cai XP, Qu WJ, Song BC, Qin KC and Zhang BL. 2006. Later cretaceous granitic porphyritic Cu-Mo mineralization system in the Hongshan area, northwestern Yunnan and its significances for tectonics. Acta Geologica Sinica, 80(9): 1422 – 1433 (in Chinese with English abstract)
- Xue CJ, Qi SJ and Huai HM. 2006. Basic of Ore Deposits. Beijing: Geological Publishing House, 89 - 110 (in Chinese)
- Yang YQ, Hou ZQ, Huang QH and Qu XM. 2002. Collision orogenic process and magmatic metallogenic system in Zhongdian arc. Acta Geoscientia Sinica, 23 (1): 17 - 24 (in Chinese with English abstract)
- Zeng PS, Wang HP, Mo XX, Yu XH, Li WC, Li TG, Li H and Yang CZ. 2004. Tectonic setting and prospects of porphyry copper deposits in Zhongdian island arc belt. Acta Geoscientica Sinica, 25 (5): 535 - 540 (in Chinese with English abstract)
- Zhao Z. 1995. The metallogenic model of indosinian porphyry-related copper-molybdenum deposit in Zhongdian Area. Yunnan Geology, 14(4): 342 - 349 (in Chinese)
- Zheng YF. 1982. Trace elements geological thermometer. Northwestern Geology, (3): 47 – 55 (in Chinese)
- Zhou WQ, Zhou QQ and Li YF. 1976. Metallogeny Charcteristics of Yunnan Gezan Skarn Copper Deposits. Beijing: Geological

Publishing House, 104 - 109 (in Chinese)

附中文参考文献

- 陈岳龙,杨忠芳,赵志丹. 2005. 同位素地质年代学与地球化学.北 京:地质出版社,1-441
- 范建国, 倪培, 苏文超, 漆亮, 田京辉. 2000. 辽宁四道沟热液金矿 床中石英的稀土元素特征及意义. 岩石学报, 16(4):587-590
- 韩吟文,马振东,张宏飞,张本仁,李方林,高山,鲍征宇.2003.地 球化学.北京:地质出版社,54-92
- 侯增谦,杨岳清,王海平,曲晓明,黄典豪. 2003. 三江义敦岛弧碰 撞造山过程与成矿系统. 北京:地质出版社,174-183
- 侯增谦,杨岳清,曲晓明,黄典豪,吕庆田,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):110-129
- 黄崇柯,白冶,朱裕生,王惠章,尚修治.2001.云南中甸红山铜矿 床.见:黄崇轲编.中国铜矿床.北京:地质出版社,324-329
- 黄建国,张留青.2005.中甸晚三叠世图姆沟组岩石化学与构造环 境.云南地质,24(2):186-192
- 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
- 匡耀求. 1991. 微量元素地球化学应用中的若干问题. 地质与勘探, (3):48-52
- 李厚民, 沈远超, 毛景文, 刘铁斌, 朱和平. 2003. 石英、黄铁矿及其 包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例. 岩石学 报, 19(2): 267-274
- 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
- 李胜荣. 2008. 结晶学与矿物学. 北京: 地质出版社, 346
- 李文昌, 尹光侯, 卢映祥, 王彦斌, 余海军, 曹晓民, 张世权. 2010. 西南"三江"格咱火山-岩浆弧中红山-属都蛇绿混杂岩带的厘定 及其意义. 岩石学报, 26(6): 1661-1671
- 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
- 李文昌, 余海军, 尹光侯, 曹晓民, 黄定柱, 董涛. 2012. 滇西北铜 厂沟钼多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其成矿环境. 矿 床地质, 31(2): 282 - 292
- 李兆龙,许文斗,庞文忠. 1989. 胶东地区含金硫化物矿物微量元素 分布规律. 地质找矿论丛,4(4):35-46
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1984. 元素地 球化学. 北京:科学出版社,1-548
- 龙汉生, 罗泰义, 黄智龙, 周明忠, 杨勇, 钱志宽. 2011. 云南澜沧

老厂大型银多金属矿床黄铁矿稀土和微量元素地球化学. 矿物 学报,31(3):462-473

- 毛光周,华仁民,高剑峰,龙光明,陆慧娟,李伟强,赵葵东. 2006. 江西金山含金黄铁矿的稀土元素赋存状态研究. 矿物学报,26 (4):409-418
- 莫宣学,路凤香,沈上越,朱勤文,侯增谦,杨开辉,邓晋福,刘祥 福,何昌祥,林培英,张保民,邰道乾,陈美华,胡亨生,叶松, 薛迎喜,谭劲,魏启荣,范例. 1993. 三江特提斯火山作用与成 矿.北京:地质出版社,1-267
- 陕亮,郑有业,许荣科,曹亮,张雨莲,连永牢,李闫华.2009.硫同 位素示踪与热液成矿作用研究.地质与资源,18(3):197-203
- 宋保昌,蔡新平,徐兴旺,王杰,秦克章,张宝林. 2006. 云南中甸 红山铜-多金属矿床新生代热泉喷流沉积型矿床. 地质科学,41 (4):700-710
- 王书来,王京彬,彭省临,郭正林,仇银江. 2004. 新疆可可塔勒铅 锌矿成矿流体稀土元素地球化学特征. 中国地质,31(3):308 -314
- 王守旭,张兴春,冷成彪,秦朝建,王外全,赵茂春.2008.中甸红 山砂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
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-535
- 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
- 薛春纪, 祁思敬, 隗合明. 2006. 基础矿床学. 北京: 地质出版社, 89-110
- 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
- 云南省地质矿产局. 1990. 云南省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1-728
- 曾普胜,王海平,莫宣学,喻学惠,李文昌,李体刚,李红,杨朝志.
 2004.中甸岛弧带构造格架及斑岩铜矿前景.地球学报,25 (5):535-540
- 赵准. 1995. 中甸地区与印支期斑岩有关的铜钼矿床成矿模式. 云 南地质, 14(4): 342-349
- 郑永飞. 1982. 微量元素地质温度计. 西北地质, (3): 47-55
- 周维全,周其勤,李云飞. 1976. 云南格咱夕卡岩型铜矿成矿地质特征. 见:中国地质科学院地质矿产研究所编. 铁铜矿产专辑. 北京:地质出版社,104-109