

# 磷灰石与锆石地球化学特征对成矿岩体判别的启示：以大别造山带沙坪沟钼矿为例

陈之越<sup>1</sup>, 周琨<sup>1,2\*</sup>, 张念钦<sup>1</sup>, 陈伊翔<sup>1</sup>

1. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽合肥 230026

2. 安徽建筑大学土木工程学院, 安徽合肥 230601

**摘要:** 秦岭-大别造山带是我国重要的多金属成矿带。沙坪沟斑岩钼矿位于其东部, 是研究成矿过程中元素迁移的理想对象。本文通过该矿床花岗斑岩中磷灰石和锆石地球化学分析, 为探究成矿机理提供新的矿物学证据。结果表明, 成矿岩体形成年龄为 112~104 Ma。磷灰石 MnO- $\delta$ Eu 呈显著负相关, 含矿岩体(K 系列)锆石 Ce/Nd 比值(1.9~60.5)显著高于不含矿岩体(SPG 系列)(2.2~36.6)及邻区钼矿床, 反映其具有更高的氧逸度, 有利于钼以 Mo<sup>6+</sup>形式迁移。锆石(Ce/Nd)/Y-温度图解显示 K 系列从核部(高温、低(Ce/Nd)/Y)向边部(中温、高(Ce/Nd)/Y)演化, 指示晚期热液流体参与更强, 为钼富集提供充足介质条件。锆石和磷灰石定年及主微量元素特征指示岩浆形成-演化-成矿之间的联系, 温度、氧逸度和挥发分等变化指示可能有地幔或新生地壳物质贡献。本研究为斑岩型钼矿床的成矿机制及预测提供了理论支持。

**关键词:** 沙坪沟钼矿; 磷灰石; 锆石; 氧逸度; 秦岭-大别造山带

中图分类号: P581, P612

收稿日期: 2025-10-22

---

基金项目:本文受国家自然科学基金项目(No. 42373046)和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助。

第一作者简介: 陈之越(2002-), 女, 硕士研究生, 地球化学专业, 主要从事岩石地球化学及造山带钼矿金属成矿研究, E-mail: zhiyuec@mail.ustc.edu.cn ORCID: 0009-0009-7092-0885

\*通讯作者: 周琨(1991-), 男, 博士, 主要从事矿物岩石地球化学及俯冲带化学地球动力学研究, Email: zhoushun@mail.ustc.edu.cn ORCID: 0000-0002-0167-5873

## 引言

钼作为一种战略性稀有金属，在现代工业中具有重要应用，涉及合金钢、催化剂、润滑材料等高科技领域。中国作为全球钼资源的主要生产国之一，钼矿产资源分布广泛(详细见附图 1)，年产量长期位居世界前列，其中斑岩型钼矿床占据了资源量和产量的主导地位(黄凡等, 2014; Luo et al., 2022; You et al., 2025)。

秦岭-大别造山带是国内斑岩型钼矿中最具代表性的成矿集中区之一(Mao et al., 2008, 2011; Zhang et al., 2014; Zhu et al., 2025)。沙坪沟斑岩型钼矿床是近年来在该成矿带东部发现的大型隐伏型矿体，具有保存完整、矿化连续、厚度大等特点。然而，目前学界对于该矿床的岩浆成因以及成矿机制等方面仍存在诸多科学争议。张红等(2011)对沙坪沟矿区石英正长岩、花岗斑岩中锆石定年及微量元素分析，利用  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  与  $(\text{Eu}/\text{Eu})_N$  指标，认为沙坪沟为“纯 Mo”成矿系统，其氧逸度显著低于典型斑岩铜钼矿床。Li 等(2021)对桐柏-红安-大别地区早白垩世花岗质岩体开展的锆石 Hf-O 同位素和氧化态估算研究提出，与早期花岗岩相比，晚期花岗岩具有更高的  $\delta^{18}\text{O}$  值且表现出更高的氧化态，并以此解释其与矿化的耦合关系，据此推测沙坪沟钼矿的岩浆氧化态不应过低。Ren 等(2018)对沙坪沟区岩浆岩同位素的系统研究提出“岩石圈地幔+扬子陆块俯冲+大别杂岩壳源部分熔融”的混合源区模式，且不同时段岩体含“大别壳源”成分的比例有别。Chen 等(2022)指出沙坪沟花岗质岩体总体为准铝质—弱过铝质、高钾钙碱性系列，大离子亲石元素(LILE)富集、高场强元素(HFSE)亏损，锆石 Hf 同位素揭示早期阶段的花岗岩具有较低的  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  值从-26.1 到-10.5，晚期花岗岩则具有较高的  $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$  值从-14.4 到-2.7，指示以其源区以大别群/宽坪群等古老下地壳为主，锆石 Hf 同位素之间显著差异可能表示不同程度混入地幔与俯冲陆壳成分。早期深源(>约 50 km)部分熔融，晚期浅源(~35 km)在后碰撞伸展体制下形成的浅层小型侵入体与钼成矿关系更密切。综上，岩体是否真正处于高氧化态、不同岩体与成矿的耦合程度以及源区组成差异等问题，仍缺乏统一认识。

近年来研究表明，岩浆系统中常见的副矿物磷灰石与锆石地球化学成分变化能够灵敏记录岩浆结晶演化和挥发分活动信息，已成为研究岩浆氧逸度、水含量、结晶温度及源区组成等的重要矿物学工具(Qu et al., 2022; Wang et al., 2022; Tang et al., 2024; Chen et al., 2025; Wang et al., 2025)。磷灰石富含挥发分( $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )和多种可变价元素(如 Mn、Ce、Eu)，其微量元素与挥发分组成可敏感地响应母岩浆的氧逸度与水含量变化。锆石则能够记录  $(\text{Ce}/\text{Nd})/\text{Y}$  比值、形成温度及重稀土(HREE)分布等参数，其中  $(\text{Ce}/\text{Nd})/\text{Y}$  比值

可有效反映成矿流体的氧化还原环境。高氧逸度能够促进成矿流体中金属离子的活化和迁移, 尤其对那些价态变化敏感、易形成氧化或硫酸盐络合物的金属(如 Fe、Cu、Mo 等)影响尤为显著。高氧逸度不仅增强这些金属在流体中的络合与迁移能力, 还在氧化-还原条件变化时控制其沉淀过程, 从而对成矿作用起关键调节作用。锆石中 Ti 含量可作为高精度的地质温度计, 用于反演锆石结晶时的成矿流体或岩浆温度。因此, 锆石的微量元素组成能够提供岩石成因、成岩温度、氧逸度等信息, 是有效的研究岩浆岩成因及演化过程的工具(Han et al., 2013; Tang et al., 2024)。

本文以沙坪沟钼矿床为研究对象, 开展磷灰石和锆石的 U-Pb 定年与主微量元素分析, 刻画成岩和成矿时代, 结合多种成矿判别图解, 探讨研究区岩浆系统的氧逸度与水含量变化特征, 约束岩浆演化过程中可能的源区混合作用。重点解决以下关键科学问题: 一是厘定同一成矿系统中不同含矿品位的花岗斑岩在岩浆氧逸度和水含量演化上的系统差异; 二是利用磷灰石与锆石所记录的结晶年龄和微量元素分带特征, 限定沙坪沟岩浆-成矿系统的时间尺度, 并明确成矿发生于岩浆演化的哪一阶段; 三是通过锆石与磷灰石所反映的氧逸度、水含量特征, 探讨岩浆演化过程中如何控制 Mo 的活化、迁移与富集。研究结果为秦岭-大别钼矿带的岩浆-热液成矿作用过程提供地球化学及矿物学视角的新证据, 同时也为成矿预测与找矿靶区圈定提供理论支持。

## 1 地质背景与样品

### 1.1 区域构造背景

大别山作为典型的高压-超高压变质带, 其南缘记录了扬子陆块向北俯冲进入华北板块之下的深俯冲过程, 北缘则广泛发育了一系列与后碰撞伸展作用有关的中酸性岩浆侵入体。这些地质现象为研究大陆深俯冲带的物质循环及其成矿响应提供了重要窗口。

沙坪沟钼矿床位于秦岭-大别-苏鲁造山带中段的大别山变质核杂岩体北缘, 属于大别-龙感湖成矿带的一部分。该矿床是华北与扬子两大板块之间长期碰撞、俯冲-折返及后碰撞伸展作用的产物(张怀东等, 2012; 苏文等, 2013; 陈红瑾等, 2013)。区域构造演化经历了早古生代的板块拼贴、晚三叠世的大陆深俯冲-折返, 以及晚侏罗世至早白垩世的强烈岩浆-热液活动, 形成了复杂的多期构造叠加格局。由于其独特的地理位置和地质背景, 沙坪沟钼矿床成为研究地质演化和成矿作用的重要对象。

### 1.2 矿区地层、岩体与构造特征

沙坪沟钼矿床出露地层主要为下奥陶统镜河组的黑色板岩和灰色砂岩, 夹杂着透镜

状的石英岩，总体显示出典型的深水沉积建造特征(图 1a)。区域内地层总体呈北北东向(NNE)展布，但因晚期断裂构造的强烈切割作用，呈不规则的破碎带状分布，断裂活动对矿体的叠加与改造作用显著。

赋矿岩体主要为隐伏的中酸性花岗斑岩-英云闪长斑岩侵入体。在重力和磁性异常的探测资料中，这些岩体表现出明显的环状构造。岩体多呈潜斜状或近似穹隆状产出，造岩矿物主要由石英、斜长石、钾长石和黑云母构成，副矿物包括磷灰石、锆石、钛铁矿等。在这些斑岩中，广泛发育着钼矿化石英脉和石英-硫化物脉，矿化与岩浆活动密切相关。在构造方面，矿区主要受北东向压扭性断裂系统的控制，并与近东西向展布的区域性伸展构造交汇，构成了成矿流体运移和矿体赋存的重要通道。沙坪沟斑岩型钼矿床中辉钼矿的矿化样式多样，以脉状与网脉状矿化为主要的矿化样式，显示出明显构造控矿特征，且与热液活动阶段和蚀变带密切相关(Gao et al., 2015)。

沙坪沟钼矿床围岩蚀变强烈，蚀变类型多样，主要蚀变类型有早期的强硅化、钾硅酸盐化、青磐岩化、硅化、绢英岩化，绢英岩化强烈，叠加在早期钾硅酸盐化蚀变之上(任志等, 2015)。钾硅酸盐化以钾长石、黑云母等含钾矿物和石英的发育为特征，主要分布于花岗斑岩与正长岩的接触带部位。钾硅酸盐化带内侧发育石英内核，与钾硅酸盐化带渐变接触，原岩矿物被石英强烈地交代，结构完全被破坏，仅有少量的原岩物质残留。青磐岩化普遍发育较弱，仅局部稍强，具有脉状和弥散状两种产出形式，主要蚀变矿物为绿泥石、绿帘石、高岭土、绢云母等。硅化很普遍，主要产于矿床中深部，叠加在钾硅酸盐化蚀变之上。绢英岩化主要产出于矿床中上部，常与黄铁矿等矿物共生，黄铁矿含量较高时称为黄铁绢英岩化。

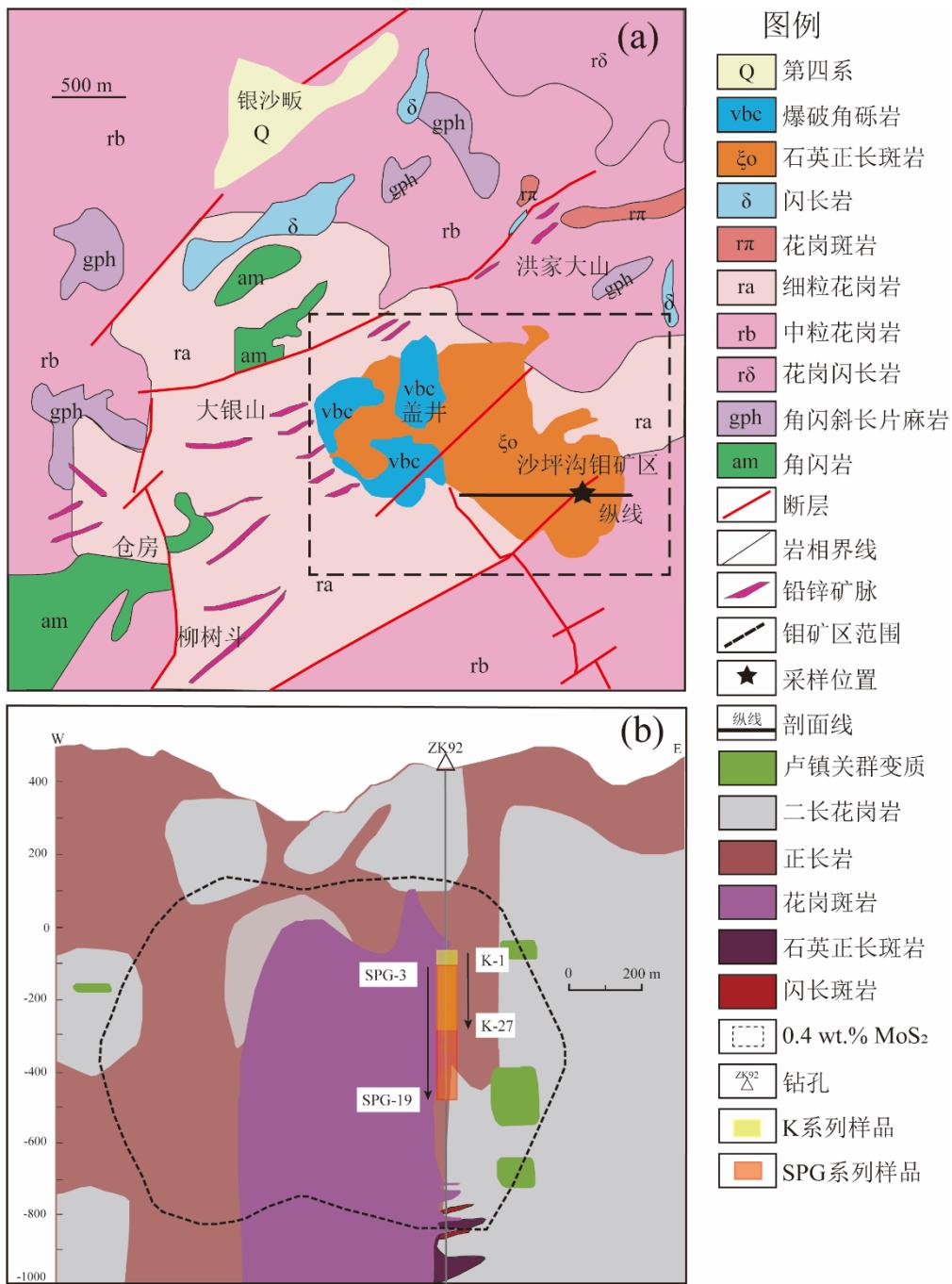


图 1 (a) 沙坪沟区域地质图(修改自张怀东等, 2012), (b)沙坪沟钼纵线剖面岩性分布图(修改自 Ren et al., 2018)

Fig. 1. (a) Geological map of the Shapinggou deposit (modified from Zhang et al., 2012), (b) Line profile lithology distribution of Shapinggou molybdenum deposit (modified from Ren et al., 2018)

流体包裹体研究识别出沙坪沟斑岩型钼矿床存在 I 型(富液两相包裹体)、II 型(富  $\text{CO}_2$  两相/三相包裹体)和 III 型(含矿物包裹体)三种主要包裹体类型 (Ni et al., 2015)，其中 I 型主要分布于硅化带和绿泥石化带，硅化带均一温度为 340~550°C、盐度 7.8~16.9 wt.%  $\text{NaCl}$ 、流体体系为  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ，绿泥石化带均一温度降至 170~330°C、盐度 0.7~6.5 wt.%  $\text{NaCl}$ 、流体体系为无  $\text{CO}_2$  的  $\text{H}_2\text{O}$ ；II 型和 III 型集中分布于钾化带和绢云母化带，

II型钾化带均一温度 240~450°C、盐度 0.1~7.4 wt.% NaCl, 绢云母化带均一温度 250~345°C、盐度 0.2~6.5 wt.% NaCl, 流体体系均为 H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>, III型钾化带均一温度 240~440°C、盐度 34.1~50.8 wt.% NaCl, 绢云母化带均一温度 220~315°C、盐度 32.9~39.3 wt.% NaCl, 流体体系为 H<sub>2</sub>O-NaCl, 温度从早期硅化带的 340~550°C 逐渐降至晚期绿泥石化带的 170~330°C; 盐度也呈现下降趋势, 且在钾化带和绢云母化带出现盐度两极分化。

### 1.3 矿化特征与样品

沙坪沟钼矿属典型的斑岩型钼矿床(图 1b), 具有以下主要特征: 矿石矿物以辉钼矿为主, 伴有少量黄铁矿、黄铜矿; 赋矿围岩为中酸性斑岩及其接触蚀变带, 蚀变类型包括钾硅化、绢英岩化、碳酸盐化等; 矿化空间上多沿构造破碎带、岩体边缘或裂隙发育; 成矿过程具有明显的多阶段热液叠加特征。

本文在沙坪沟钼矿区钻孔 ZK92 不同深度下采取含矿花岗斑岩(K 系列)和不含矿花岗斑岩(SPG 系列)的样品(图 1b), K 系列取样深度从水平面以下 15 m 至 300 m, SPG 系列取样深度从水平面以下 25 m 至 500 m。含矿和不含矿样品界定以辉钼矿的工业品位为主, 钼矿床工业品位确定为 0.06%~0.08% Mo, 边界品位为 ≥0.02%~0.04% Mo。不含矿花岗斑岩虽然没有达到辉钼矿工业品位的要求, 但是超过了边界品位的含量, 因此本文中 SPG 虽然定义为不含矿花岗斑岩, 样品中仍然含有部分辉钼矿。将岩石样品分别磨制成探针片, 进行详细的岩相学观察(图 2), K 系列花岗斑岩(图 2a、c-e)整体呈浅灰-灰白色, 以块状构造为主, 局部可见浸染状和细脉状辉钼矿(图 2a、e), 岩石致密坚硬、断口具弱金属光泽。显微镜下主体为花岗斑岩, 斑状结构发育, 基质为细粒花岗结构; 造岩矿物主要为钾长石、斜长石和石英, 其次为黑云母。钾长石多为半自形-自形斑晶, 局部受钾化作用略浸染; 斜长石为中长石, 部分边部绢云母化、略有溶蚀; 石英多呈他形粒状或不规则颗粒, 局部发育细脉-网脉状充填(图 2c)。部分样品中可见明显的绢云母化和硅化(图 2d), 辉钼矿以细脉或浸染状产出于石英和长石裂隙中(图 2e)。磷灰石多为无色自形-半自形短柱状微晶, 细小分散于基质中, 或包裹在钾长石、黑云母及石英斑晶内; 镍石多呈自形-半自形短柱状或长柱状微晶。SPG 系列花岗斑岩(图 2b、f-h)多呈灰-灰黄色, 局部具浅褐色风化晕, 致密程度略低, 断口多为弱金属光泽, 部分可见风化裂隙(图 2b)。显微镜下岩石主体为花岗斑岩或石英二长斑岩, 斑状结构明显, 基质为细粒花岗或二长花岗结构; 造岩矿物以钾长石和石英为主, 斜长石和黑云母较少。钾长石斑晶较发育(图 2f、h), 多见强烈高岭土化和裂隙发育, 斜长石普遍绢云母化、边部被溶

蚀；黑云母多被绿泥石化并局部褐铁矿化，整体热液蚀变强度弱于K系列。磷灰石同样为自形-半自形细小晶体，主要分布于基质中或包裹于钾长石和石英晶体内；锆石为少量细小自形晶体，零星分散于基质或长石、石英斑晶内部(图2g、h)，未见明显热液交代特征。

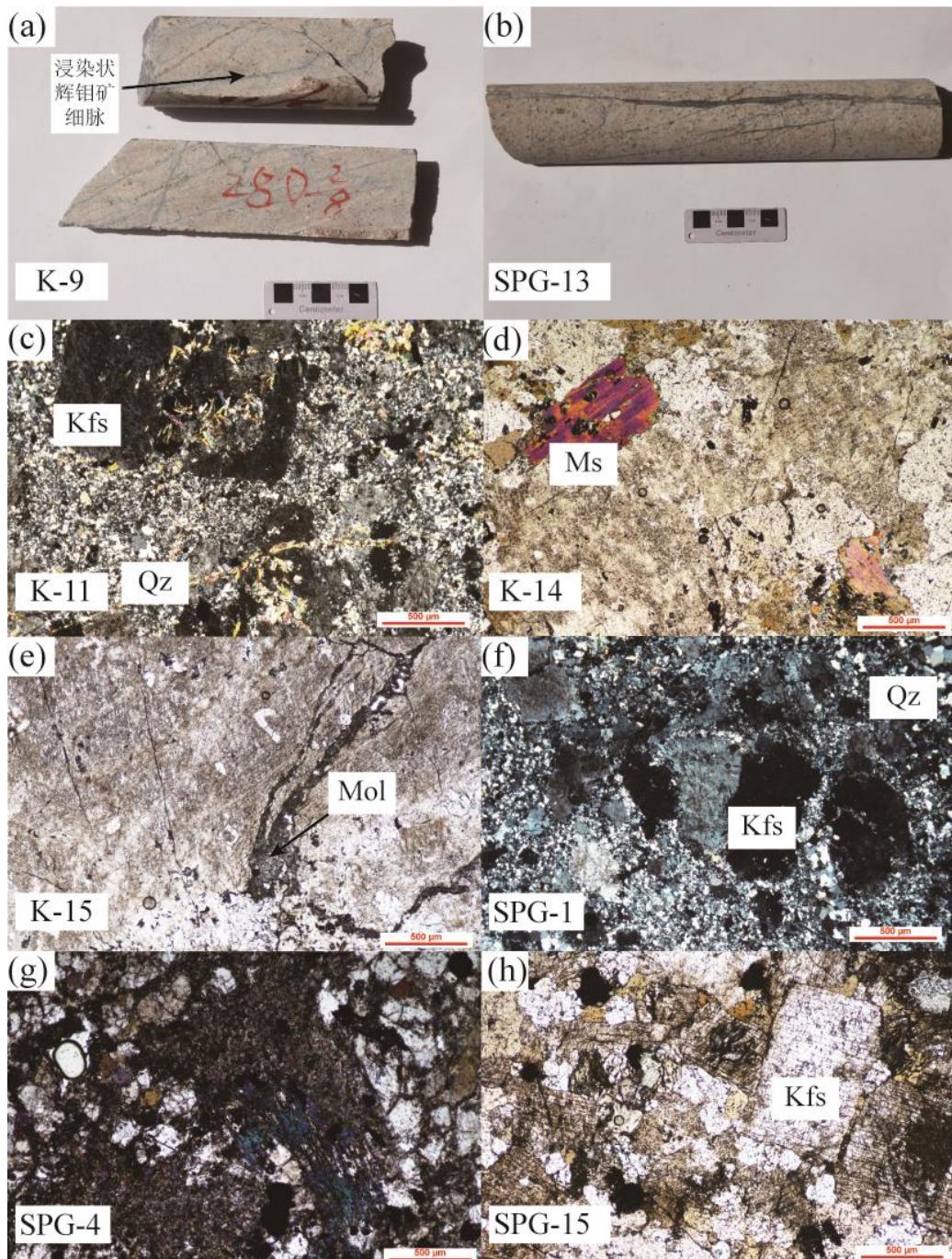


图2 沙坪沟钼矿部分花岗斑岩岩石学照片，其中(a, b)为岩芯样品照片，(c-h)为岩相学照片。Qz, 石英；Kfs, 钾长石；Ms, 白云母；Mol, 辉钼矿

Fig.2 The petrographic photos of some granite porphyry in the Shapinggou molybdenum deposit, among them, (a) and (b) are photos of drill core samples, and (c-h) are petrographic photos. Qz, quartz; Kfs, K-feldspar; Ms, Muscovite; Mol, Molybdenite

## 2 分析方法

本文对沙坪沟钼矿区典型花岗斑岩样品中的磷灰石和锆石进行制靶，并开展背散射电子(BSE)图像和阴极发光(CL)图像拍照，分别对磷灰石和锆石进行矿物内部结构观察。单矿物的 BSE 及 CL 图像分析在中国科学技术大学的岩石圈演化与环境演变全国重点实验室扫描电镜(仪器型号 TESCAN MIRA 3)上完成。磷灰石 BSE 图像拍照时仪器工作时主要参数为电压 15.0 kV，束流强度 15 nA。锆石 CL 拍照时仪器工作时主要参数为电压 10 kV，束流强度 15 nA。

磷灰石主量元素在上述同一实验室的电子探针(EMPA)设备上进行测试(仪器型号 Shimazu EPMA 600)。仪器工作主要参数为加速电压 15 kV，束流 20 nA，分析束斑 10  $\mu\text{m}$ 。分析时采用 ZAF 校正法来校正，使用标样为合成氧化物和天然硅酸盐样品。仪器分析误差优于  $\pm 2\%$ 。

磷灰石微量元素和 U-Pb 同位素定年在中国科学技术大学激光电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)实验室完成。激光剥蚀系统为 Coherent GeoLas HD，配套质谱仪为 Agilent 7900 ICP-MS。磷灰石激光分析束斑直径 24  $\mu\text{m}$ 、频率 4 Hz，能量密度 5  $\text{J}/\text{cm}^2$ 。每 7 次未知样品分析后进行 2 次标样分析。磷灰石微量元素分析以 NIST610 为外标，以  $^{43}\text{Ca}$  为内标，使用 Iolite 软件对其微量元素进行处理。磷灰石 U-Pb 定年以 Madagascar fluorapatite 为标样进行分馏校正，Madagascar 磷灰石的推荐 U-Pb 比值参考(Thomson et al., 2012)，为监控测试数据可靠性，选择国际通用的 McClure Mountain 磷灰石作为监控标样，按 McClure 标样已知的普通 Pb 比值(0.88198)进行参数设置。在 28  $\mu\text{m}$  束斑测试条件下，对该监控标样进行定年分析，最终获得  $524 \pm 6 \text{ Ma}$ 、 $518 \pm 4 \text{ Ma}$  两组下交点年龄，且两组年龄结果均处于 McClure 标样参考年龄的误差允许范围内，表明本次磷灰石定年实验系统稳定、数据可靠。数据处理利用 Isoplot 软件绘制 U-Pb 年龄谐和图并计算加权平均年龄。

锆石微量元素及 U-Pb 同位素定年分析在上述同一 LA-ICP-MS 实验室进行。实验分析采用 24  $\mu\text{m}$  束斑，4 Hz 剥蚀频率，以及 6  $\text{J}/\text{cm}^2$  能量密度。以国际标准锆石 91500 为年龄标样，每分析 7 个未知样品插入 2 个标样。以 NIST610 作为微量元素外标， $^{29}\text{Si}$  作为内标，利用 ICPMS DataCal 程序对锆石微量元素数据进行处理(Liu et al., 2010)，锆石年龄监控标样为 GJ-1。本研究中获得的 GJ-1 的  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  年龄加权平均值为  $602 \pm 2 \text{ Ma}$  (MSWD=0.79, n=38)，与推荐值  $599.8 \pm 1.7 \text{ Ma}$  一致(Jackson et al., 2004)。单个分析的不

确定性报告误差为 18; 加权平均年龄以 95% 置信水平计算。锆石 U-Pb 年龄谐和图绘制和年龄权重平均计算均采用 Isoplot/Ex4.15 软件完成(Ludwig, 2011)。

### 3 分析结果

#### 3.1 磷灰石的显微特征与 U-Pb 年龄

花岗斑岩中磷灰石的背散射电子(BSE)图像呈浅灰色(图 3), 晶体形态以半自形—自形为主, 颗粒大小存在一定差异, 粒径约 50~200  $\mu\text{m}$ 。在 K 系列样品中, 磷灰石既散布于花岗质基质中, 又常以包裹体形式产于钾长石、斜长石和黑云母斑晶内, 局部与石英、磁铁矿及少量辉钼矿接触, 少见溶蚀或交代边, 内部 BSE 灰度均一。SPG 系列样品中, 磷灰石同样为自形—半自形小晶, 主要分散于基质中或被钾长石、石英包裹, 与黑云母及硫化物的空间联系不明显, 未见环带结构和后期裂隙充填特征。磷灰石与主要造岩矿物(Kfs、Pl、Qz、Bt)的包裹—被包裹关系以及其内部结构的均一性, 这些磷灰石为岩浆磷灰石, 记录的是岩浆结晶及挥发分演化过程, 为后续利用其 F-Cl-OH 和微量元素组成解释岩浆过程提供了岩相学依据; LA-ICP-MS 的分析点均选取在晶体内部灰度均一、无裂隙和包裹体干扰的部位(图 3 红圈所示)。

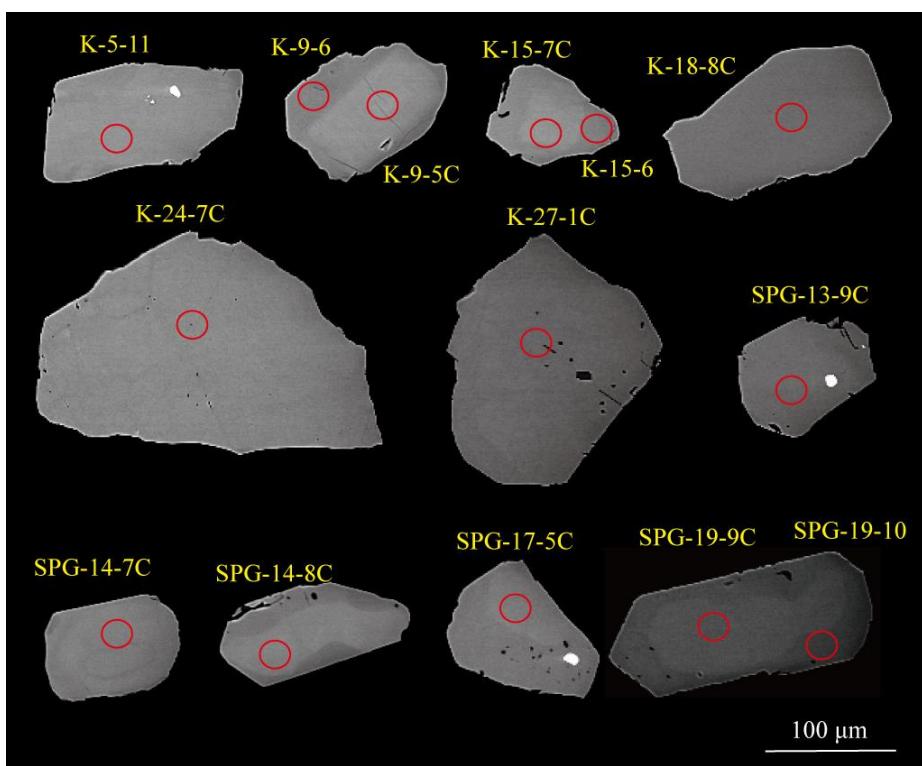


图 3 沙坪沟钼矿中岩体部分磷灰石的背散射电子图像。红圈表示本研究中 LA-ICP-MS 微量元素分析与 U-Pb 定年的激光剥蚀位置

Fig. 3 BSE image of apatite from the Shapinggou molybdenum deposit. Red circles mark the LA-ICP-MS spots for U-Pb dating and trace-element analyses

通过对不同样品中磷灰石进行 U-Pb 同位素分析获得年龄信息。K 系列样品中磷灰石数据计算获得下交点年龄为  $107 \pm 8$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n=60$ , MSWD=1.3), SPG 系列样品中磷灰石数据计算获得下交点年龄为  $105 \pm 8$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n=46$ , MSWD=0.9) (图 4, 附图 2-3, 附表 1)。需注意的是, 两类样品的磷灰石 U-Pb 数据均存在一定程度的 Pb 丢失特征。鉴于磷灰石具有相对较低的封闭温度, 其 U-Pb 体系易在岩体侵位后的冷却过程中或后期构造—热液事件中受到扰动。结合区域构造背景与岩相学观察, 推测该 Pb 丢失可能与早白垩世后期区域伸展背景下的轻微热扰动有关。上述过程并未完全重置磷灰石 U-Pb 体系, 因此其下交点年龄仅代表经历后期热扰动后的表观年龄, 反映岩浆侵位后至体系冷却阶段的热历史信息, 不作为成岩或成矿时代的精确限定依据。本文中成岩与成矿时代的约束主要依据锆石 U-Pb 年龄(112~104 Ma)这一封闭温度更高、精度更可靠的年代学结果。

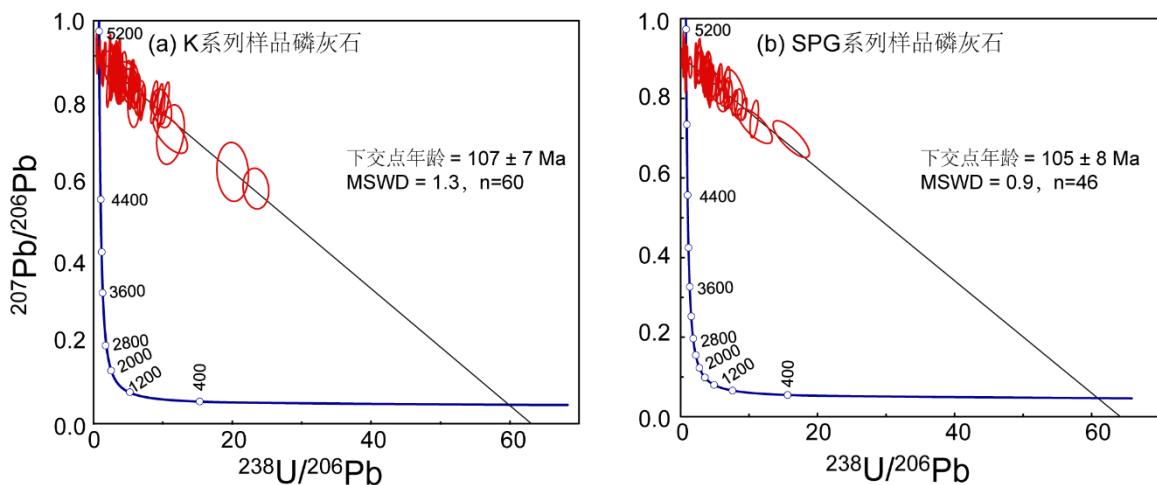


图 4 沙坪沟钼矿花岗斑岩中的磷灰石 U-Pb 定年 Tera-Wasserburg 图解  
Fig. 4 Tera-Wasserburg diagram of apatite in the granitic porphyry of the Shapinggou molybdenum deposit

### 3.2 磷灰石的主微量元素

沙坪沟花岗斑岩中的磷灰石为氟磷灰石(表 1, 详见附表 2)。其中 F 含量为 3.24~4.49 wt.%, 平均值为 3.67 wt.%; MnO 含量为 0~2.71 wt.%, 平均值为 0.67 wt.%; MgO 含量为 0.002~0.079 wt.%, 平均值为 0.027 wt.%; FeO 含量为 0~0.23 wt.%, 平均值为 0.08 wt.%; Cl 含量为 0~0.026 wt.%, 平均值为 0.008 wt.%; S 含量为 0~0.55 wt.%, 平均值为 0.10 wt.%; H<sub>2</sub>O 含量为 0~1.07 wt.%, 平均值为 0.44 wt.%。

微量元素原位分析结果显示(附表 3), 沙坪沟花岗斑岩中的磷灰石稀土元素含量较高, 其  $\Sigma$  REE 值范围为 3842~13969  $\mu\text{g/g}$  (平均值为 9680  $\mu\text{g/g}$ ),  $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$  值为 0.3~15.6 (平均值为 1.7),  $(\text{La/Sm})_{\text{N}}$  值为 0.6~4.0 (平均值为 1.7),  $(\text{Sm/Yb})_{\text{N}}$  值为 0.2~7.1 (平均值为

0.9)。沙坪沟花岗斑岩磷灰石的稀土元素组成整体变化趋势一致, K 系列岩体磷灰石和 SPG 系列岩体磷灰石未见显著差异。磷灰石整体表现为轻稀土、重稀土元素富集不明显, 其稀土配分模式普遍呈现平坦型, K-5 略有一些右倾型, 但负 Eu 异常明显(图 5 和图 6)。

表 1 沙坪沟钼矿岩体中磷灰石主量元素含量(wt.%)  
Table 1 The chemical composition of apatite in the Shapinggou molybdenum deposit (wt.%)

元素 (单位: wt.%)	K 系列花岗斑岩 (n=55)	平均值	SPG 系列花岗斑岩 (n=49)	平均值
CaO	52.9~56.4	54.3	52.9~55.4	54.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38.9~43.0	41.2	39.6~42.6	41.3
F	3.24~4.49	3.70	3.24~4.27	3.64
Cl	n.d.~0.025	0.01	n.d.~0.026	0.01
MnO	n.d.~1.89	0.56	0.30~2.71	0.80
MgO	n.d.~0.063	0.02	n.d.~0.079	0.03
Na <sub>2</sub> O	n.d.~0.70	0.26	0.07~0.53	0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.~0.27	0.01	n.d.~0.023	0.00
S	0.01~0.55	0.09	0.02~0.48	0.10
K <sub>2</sub> O	n.d.~0.19	0.01	n.d.~0.015	0.001
FeO	n.d.~0.23	0.09	n.d.~0.17	0.08
H <sub>2</sub> O	n.d.~0.99	0.41	n.d.~1.07	0.49
Cl/F	0~0.0062	0.01	0~0.01	0.01
OH*	0.76~0.83	0.81	0.78~0.83	0.81

注: 磷灰石的羟基(OH\*)含量(单位: Atoms per formula unit)是基于 8 个阴离子的配位, 并假设卤素位完全被 F、Cl 和 OH 占据(即 XF-ap+XCl-ap+XOH-ap=1), 其中 X 的摩尔分数计算方法参考 Piccoli 和 Candela (2002)。“n.d.” 表示其含量低于检测限, n 表示测点数

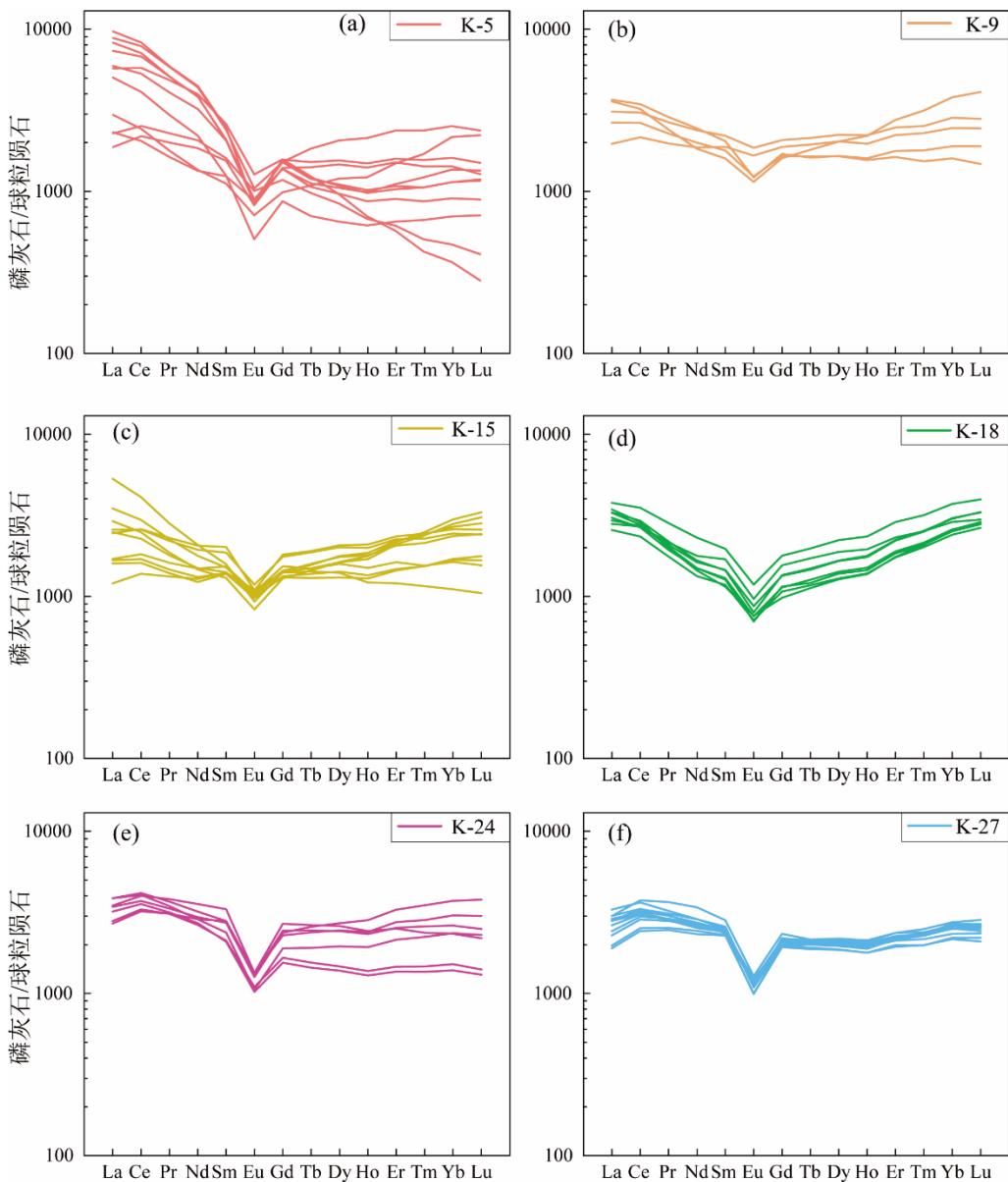


图 5 沙坪沟钼矿 K 系列岩体磷灰石球粒陨石标准化稀土元素配分图(标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of apatite from the K-series granite porphyry in the Shapinggou molybdenum deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

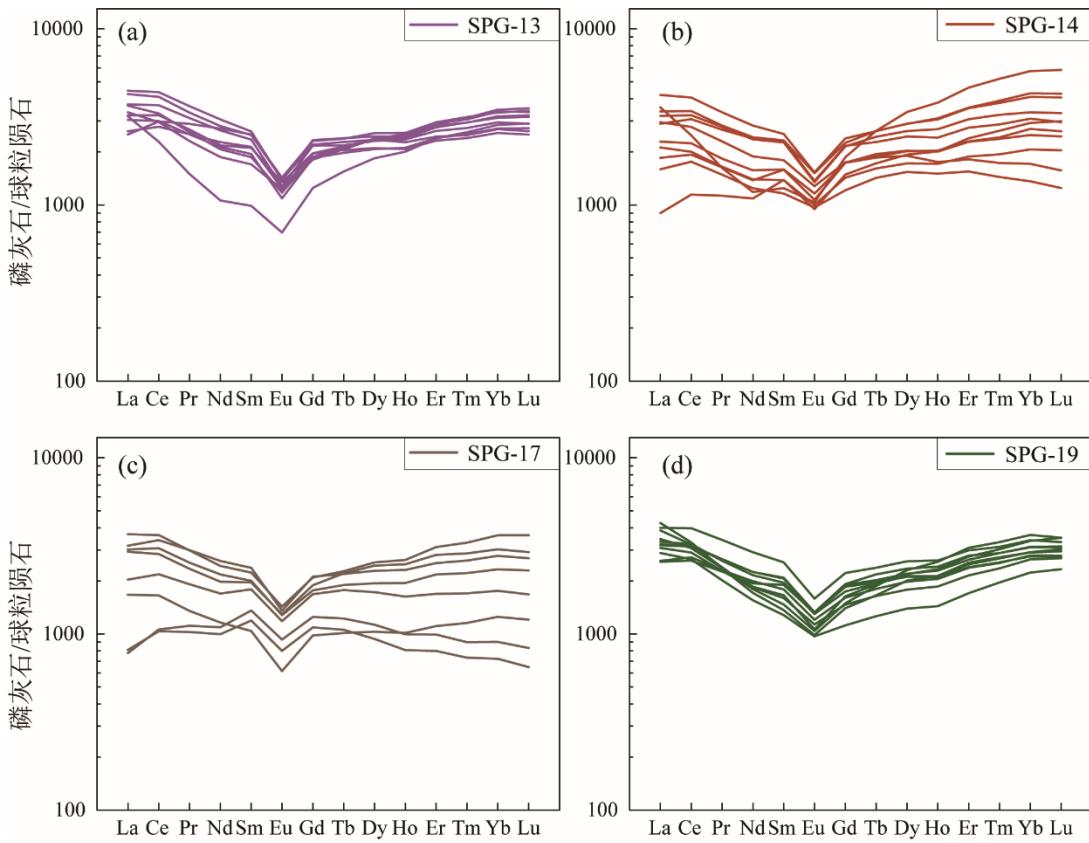


图 6 沙坪沟钼矿 SPG 系列岩体磷灰石球粒陨石标准化稀土元素配分图(标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of apatite from the SPG-series granite porphyry in Shapinggou molybdenum deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

### 3.3 锆石形貌特征与 U-Pb 定年

花岗斑岩样品中锆石多呈自形至半自形短柱状或长柱状晶体, 粒径约 100~300  $\mu\text{m}$ , 长宽比多为 1.5~2(图 7)。阴极发光(CL)图像显示, 绝大多数锆石有发育良好的振荡环带结构, 反映岩浆结晶过程中成分周期性变化, 符合岩浆锆石的结构与地球化学标志。部分锆石有内部较暗、环带不明显的核部, 与外缘明亮振荡环带界线清晰, 推测为捕获核或早期结晶核。少数晶体核-边部关系复杂, 可能记录多阶段结晶或岩浆混合作用过程。

锆石的 U-Pb 定年结果显示(图 8, 图 9, 附表 4, 详细定年结果见附图 4-8), 花岗斑岩样品中的锆石年龄主要在 112~104 Ma, 代表了该区花岗斑岩的主要成岩结晶时期, 这一时期的锆石具有较为一致的年龄分布, 表明岩浆活动集中。

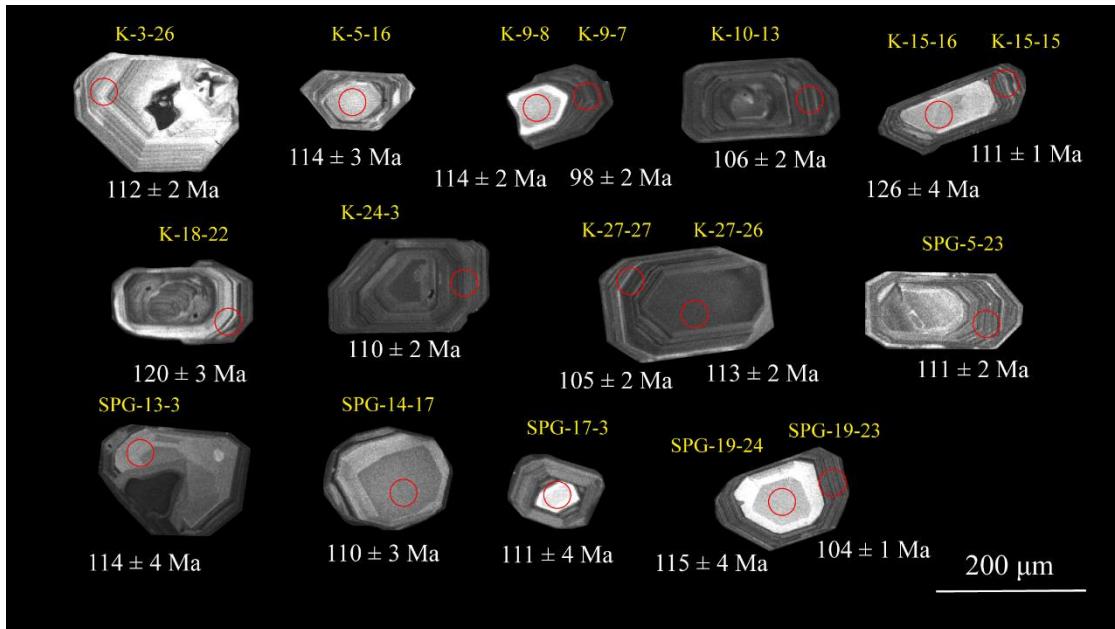


图 7 沙坪沟钼矿中岩体部分锆石 CL 图像。红圈表示本研究中 LA-ICP-MS 微量元素分析与 U-Pb 定年的激光剥蚀位置

Fig. 7 CL images of zircon in the pluton of Shapinggou molybdenum deposit. Red circles mark the LA-ICP-MS spots for U-Pb dating and trace-element analyses

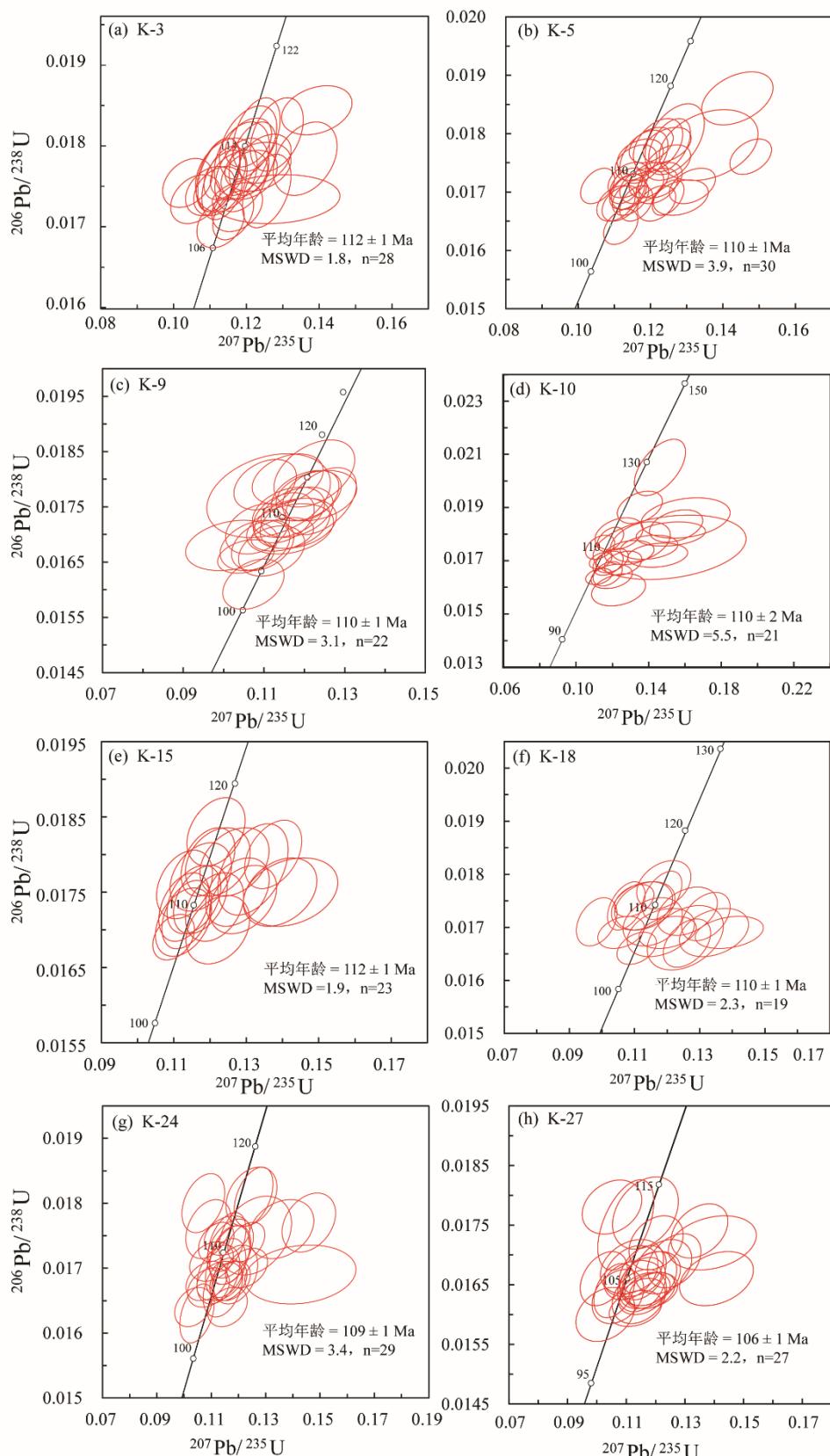


图 8 沙坪沟钼矿 K 系列岩体样品锆石 U-Pb 年龄谐和图

Fig. 8 Zircon U-Pb concordia diagrams for K-series samples in the Shapinggou molybdenum deposit

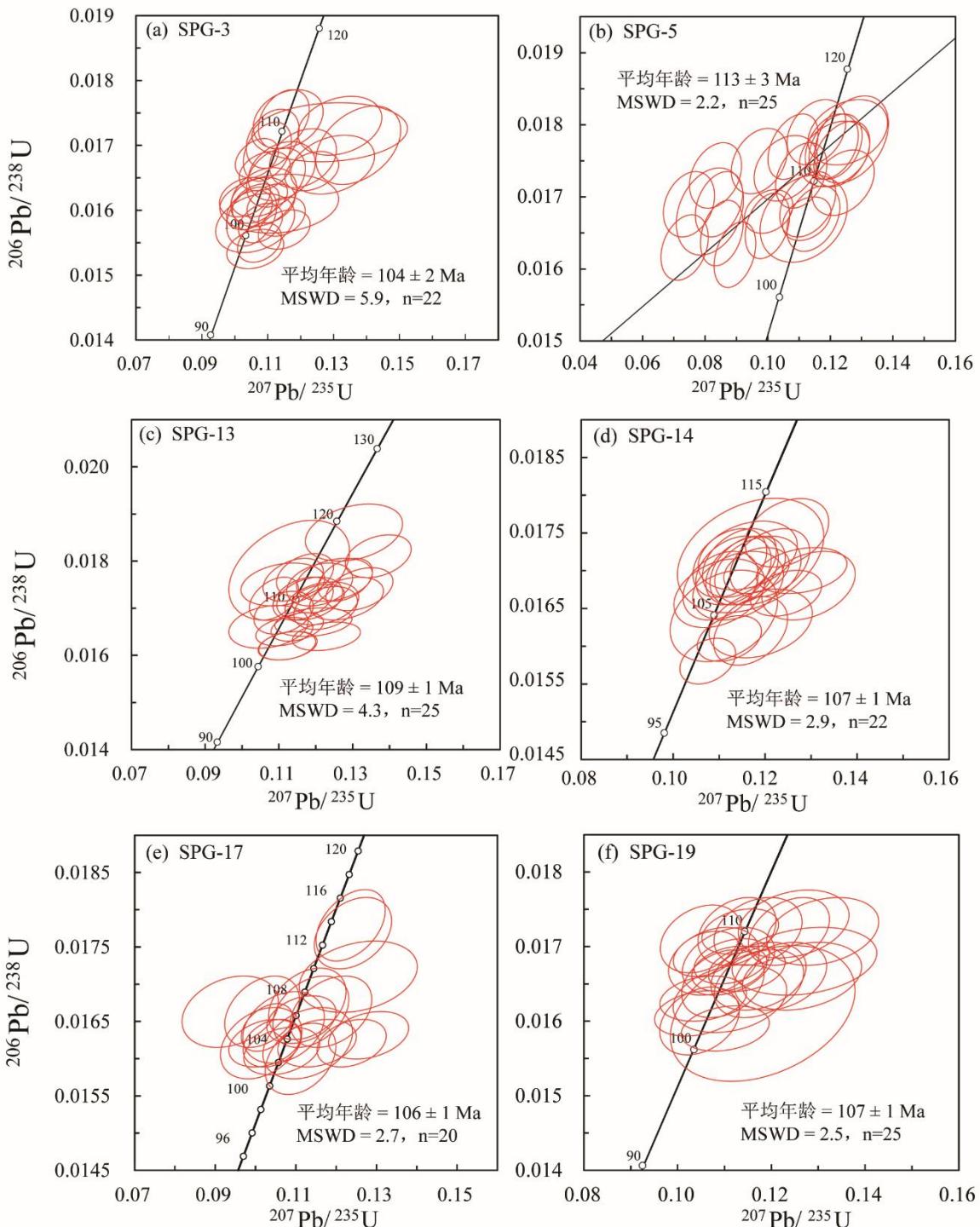


图 9 沙坪沟钼矿 SPG 系列岩体样品锆石 U-Pb 年龄谐和图

Fig. 9 Zircon U-Pb concordia diagrams for SPG-series samples in the Shapinggou molybdenum deposit

### 3.4 锆石的微量元素

K 系列和 SPG 系列样品锆石 Th/U 比值分别 0.49~3.94 (平均值 1.33) 和 0.74~4.12 (平均值 1.32)。K 系列样品锆石稀土元素含量 ( $\Sigma$  REE) 为 896~11001  $\mu\text{g/g}$  (平均值 2525  $\mu\text{g/g}$ ),  $\delta\text{Eu}$  比值为 0.03~0.22 (平均值 0.12)。SPG 系列样品锆石稀土元素含量 ( $\Sigma$  REE) 为

1056~11469  $\mu\text{g/g}$  (平均值 2550  $\mu\text{g/g}$ ),  $\delta\text{Eu}$  比值为 0.07~0.15 (平均值 0.11)。在球粒陨石标准化稀土元素配分模式图中(附图 9, 附图 10, 附表 5), K 系列与 SPG 系列样品均具有相似的配分曲线, 都富集重稀土, 亏损轻稀土。K 系列部分样品轻稀土亏损更突出、Eu 负异常不明显; SPG 系列整体形态相似, 部分样品轻稀土相对升高。

## 4 讨论

### 4.1 沙坪沟钼矿区岩浆事件与成矿时间的对应关系

大别造山带早白垩世构造-岩浆-成矿作用在约 135~110 Ma 期间达到高峰, 被认为是区域多金属成矿的关键时期, 尤其与 Mo、Au、Ag、Pb、Zn 等多金属及非金属矿床的形成密切相关(Mao et al., 2011; Zhang et al., 2014)。沙坪沟钼矿作为该地区典型的斑岩型钼矿床, 其成矿时间与华东地区发生大规模岩石圈拆沉作用的成矿动力学背景相对应, 矿化特征与大别造山带的构造演化过程和岩浆活动密切相关(Ren et al., 2018; Chen et al., 2022)。

前人总结定年结果显示, 沙坪沟地区花岗质岩体形成于早白垩世两个主要阶段的岩浆活动(Ren et al., 2018): 第一阶段为 135~123 Ma (峰值 128 Ma), 属火山-深成岩浆活动阶段; 第二阶段主要是<120 Ma (峰值 116 Ma), 属浅成-超浅成岩浆活动阶段。辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为 113.9~111.1 Ma (Mao et al., 2008; 黄凡等, 2011), 与第二阶段浅成-超浅成岩体的侵位时代(约 117~110 Ma)在误差范围内高度一致, 表明主矿体成矿受控于第二阶段浅部岩浆作用而非早期深成岩体。大别山其他矿床如梨木岭、千鹅冲和银山等钼矿成矿年龄也集中于 128~113 Ma (Mao et al., 2011; Wang et al., 2014), 共同指示早白垩世是大别地区斑岩型钼矿的集中成矿期, 其中 120~110 Ma 尤其与浅成-超浅成岩浆活动和钼成矿密切对应。

本文磷灰石 U-Pb 年龄主要集中在 120~90 Ma (图 4), 锆石 U-Pb 年龄数据主要集中在 112~104 Ma (图 8、图 9), 锆石核部年龄多落在 128~108 Ma, 与第二阶段浅成-超浅成岩体侵位时代及主矿体辉钼矿的 Re-Os 成矿年龄相吻合(Mao et al., 2008; 黄凡等, 2011), 指示主要形成于第二阶段浅部岩浆活动, 并与主成矿阶段在时间上密切对应; 锆石边部局部可年轻至 105~104 Ma, 反映岩浆-热液系统在主成矿期之后仍存在一定的晚期结晶或冷却过程。相比之下, 磷灰石 U-Pb 年龄分布更为分散, 其上限(~120 Ma)接近第二阶段岩浆活动的起始时间, 而少量更年轻的年龄(<110 Ma)可能与磷灰石较低的封闭温度及局部晚期生长有关, 磷灰石封闭温度较低、易受冷却-流体过程及局部再生长影

响,因此其年龄下限不直接用于定义成矿时间,而是反映从岩浆侵位到系统冷却的更长时间尺度背景。早期第一阶段(135~123 Ma)的深成岩体总体无明显矿化迹象,而第二阶段(115~105 Ma)的中晚期花岗斑岩是与钼矿化直接相关的成矿母岩。自早白垩世中期以来,本区岩浆-热液系统的活动时间可以延续约 20 Ma 左右,但成矿作用并非在整个岩浆活动期内持续发生,而是集中于第二阶段浅成-超浅成岩浆演化中的一个较短时间内。

## 4.2 磷灰石与锆石指示的氧逸度和水含量

斑岩型矿床的形成通常与高含水量和相对高氧逸度的岩浆有关(Sun et al., 2015),高氧逸度环境有利于 Mo、Cu、Au 等金属在热液中的富集、络合与迁移,部分矿种如 W、Sn 的成矿更倾向于中等至低氧逸度的岩浆体系。高含水岩浆在冷却结晶过程中释放出富含金属和挥发分的热液,为矿化提供物质基础(Loucks, 2014; Wang et al., 2014);在本研究的斑岩型 Mo 及伴生 Cu 成矿体系中,相对较高的氧逸度通过提高金属(如 Mo、Cu)和硫的氧化价态,增强其在富 Cl、富 S 热液中形成氯络合物和含硫络合物的能力,从而有利于这类金属以络合物形式在热液中迁移,并在一定程度上抑制辉钼矿、黄铜矿等硫化物的早期沉淀,使金属在后期构造与热力条件有利的部位集中富集,形成大型矿床(Jugo et al., 2010)。

### 4.2.1 氧逸度

在许多研究中已经观察到氧化性长英质岩浆与钼矿化之间存在密切联系(Wu et al., 2017; Guo et al., 2022; Yan et al., 2024)。这类岩浆通常具有高氧逸度特征,有利于 Mo 以高价态形式进入并富集于岩浆热液系统中,从而在后期的热液活动中促进钼的迁移、沉淀与成矿。钼在地质体系中可以呈不同的氧化态  $\text{Mo}^{4+}$ 、 $\text{Mo}^{5+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$  (Williams-Jones and Migdisov, 2014, Brugger et al., 2016)。在还原性条件下,钼主要以  $\text{Mo}^{4+}$  存在,易与硫结合形成不溶性的  $\text{MoS}_2$  (辉钼矿),倾向于结晶沉淀,不利于大规模迁移;在氧化性条件下,钼以  $\text{Mo}^{6+}$  为主,形成钼酸根( $[\text{MoO}_4]^{2-}$ )等络合物,易溶于富  $\text{Cl}^-$  和  $\text{F}^-$  的热液中,迁移能力强,可在大范围内富集并延迟沉淀(Fang et al., 2025)。因此,对于含钼矿床来说,高氧逸度有助于钼以  $\text{Mo}^{6+}$  形式存在,而富挥发分(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )则促进  $\text{Mo}^{6+}$  与配体形成稳定络合物,提高其在热液中的溶解度和迁移能力,使钼能够在岩浆-热液系统中有效富集并在后期因温度、压力或 pH 值变化而沉淀,从而形成大规模矿床(王瑞等, 2021)。氧逸度的变化还可能影响岩浆中其他元素的溶解度与行为,间接作用于钼的成矿过程。例如,在高氧逸度条件下,岩浆中的硫元素可能更倾向于以硫酸盐而非硫化物形式存在,这会影响硫与钼的结合方式,进一步调控钼的迁移路径和沉淀机制(Hin et al., 2019)。同

时, 氧逸度的升高还可能促进岩浆中其他金属元素的氧化, 改变它们的地球化学行为, 为钼矿的形成提供更为复杂的地球化学背景(Loader et al., 2017)。因此, 在研究沙坪沟钼矿区时, 综合考虑氧逸度对多种元素地球化学行为的影响, 将有助于更深入地理解该区钼矿的成矿机制。

磷灰石在地质过程中具有较强的稳定性, 尤其是在高温、高压和化学风化等条件下, 其微量元素组成能够较好地保存所经历的岩浆-流体环境信息(Zheng et al., 2022)。Eu 异常通常指由于  $\text{Eu}^{2+}$  的存在所导致的 Eu 与其他稀土元素发生显著分离的现象(Trail et al., 2012), 可用  $\delta\text{Eu}$  表示( $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}}/(\text{Sm}_{\text{N}}^* \text{Gd}_{\text{N}})^{1/2}$ )。在氧化环境下, Eu 更多的以  $\text{Eu}^{3+}$  形式存在, 那么 Eu 和其他镧系元素之间的行为差异会变小, 此时  $\delta\text{Eu}$  会接近 1, 不易表现出显著异常; 而在还原条件下, Eu 更多以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在, 就可能会导致显著的  $\delta\text{Eu}$  负异常(Bromiley, 2021; Wang et al., 2022; Ji et al., 2024)。需要注意的是,  $\delta\text{Eu}$  不仅受氧逸度控制, 还会被斜长石分离结晶等过程影响, 因  $\text{Eu}^{2+}$  会优先进入斜长石, 即便氧逸度不变也可能导致  $\delta\text{Eu}$  异常。实验与大数据统计表明磷灰石中的 Mn 几乎完全以  $\text{Mn}^{2+}$  形式存在, 其含量主要受熔体聚合度、Ca 位点占据情况以及岩浆成分演化所控制, 对氧逸度的直接响应相对有限(Stokes et al., 2019)。因此,  $\text{MnO}$  含量和  $\delta\text{Eu}$  在本研究中仅作为辅助手段, 用于与锆石氧逸度敏感参数和其它地球化学指标进行对比, 侧重反映不同岩体之间的相对演化差异, 而不是单独作为定量约束岩浆氧逸度的唯一判据。

锆石是一种稳定的硅酸盐矿物, 能够在不同的地质条件下形成并保存其所经历的环境特征, 在记录氧逸度和其它地球化学条件方面具有重要作用(Hoskin and Schaltegger, 2003)。其  $\text{Ce}/\text{Nd}$  比值的变化可能反映了形成过程中氧逸度的波动(Zheng et al., 2021),  $\text{Ce}$  和  $\text{Nd}$  虽然都是稀土元素, 离子半径相近, 但是价态稳定性存在一定的差异性。高氧逸度下, 岩浆中部分  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  能更高效地通过类质同象替代进入锆石晶格, 导致  $\text{Ce}$  在锆石中的含量升高, 因此在氧逸度较高的环境中,  $\text{Nd}$  含量基本稳定,  $\text{Ce}/\text{Nd}$  比值显著偏高; 低氧逸度下, 岩浆中的  $\text{Ce}$  以  $\text{Ce}^{3+}$  存在, 锆石中的  $\text{Ce}$  和  $\text{Nd}$  含量基本稳定,  $\text{Ce}/\text{Nd}$  比值显著偏低(Han et al., 2013; Loader et al., 2017; Bromiley, 2021)。

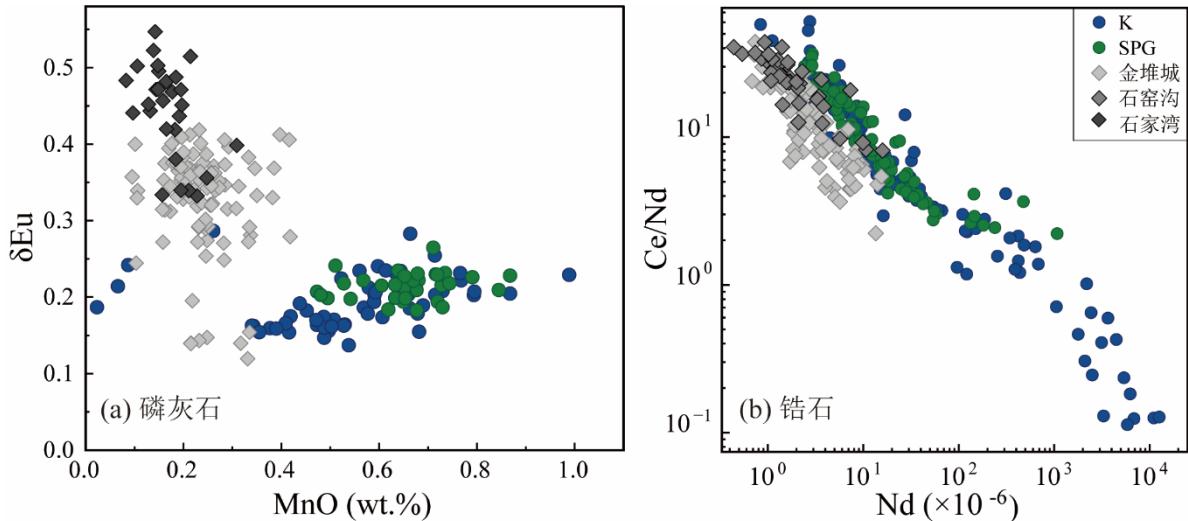


图 10 沙坪沟钼矿岩体中磷灰石 MnO- $\delta$ Eu 图(a)和锆石 Nd-Ce/Nd 图(b)。金堆城钼矿数据来自 Xu et al. (2023), 石家湾钼矿数据来自 Chen et al. (2025), 石窑沟钼矿数据来自 Han et al. (2013)

Fig. 10 MnO- $\delta$ Eu diagram of apatite (a) and Nd-Ce/Nd diagram of zircon (b) from the granite porphyry in Shapinggou molybdenum deposit. The data of Jinduicheng molybdenum deposit are from Xu et al. (2023), the data of Shijiaawan molybdenum deposit are from Chen et al. (2025), and the data of Shiyaogou molybdenum deposit are from Han et al. (2013)

相比较而言, 金堆城和石家湾磷灰石 MnO 整体偏低,  $\delta$ Eu 整体偏高, 在金堆城钼矿  $\Delta$ FMQ 值为+1.0 至+3.6(平均值为+2.1), 石家湾钼矿  $\Delta$ FMQ 值为 0 至+2.0, 整体是偏氧化的岩浆(Xu et al., 2022; Chen et al., 2025)。对于 K 系列样品, 其 MnO 含量减少时  $\delta$ Eu 显著减小; SPG 系列样品虽 MnO 含量较高, 却表现出较低的  $\delta$ Eu 值, 且二者相关性明显弱于 K 系列。结合磷灰石中 Eu 表现为显著负异常, 可以看出沙坪沟样品中 Eu 行为受控于斜长石的分离结晶以及熔体聚合度变化等因素, 其对氧逸度的直接指示意义有限。

K 系列样品锆石 Ce/Nd 比值变化明显, Ce/Nd 比值分布较为分散, Nd 含量变化范围宽(图 10b), 反映其岩浆结晶过程中氧逸度及流体活动变化较强烈。SPG 系列样品 Ce/Nd 比值集中度明显更高, Nd 含量偏低且变化幅度小, 显示其成岩条件较为均一, 相对氧逸度水平低于 K 系列岩体。SPG 系列与金堆城、石窑沟钼矿的趋势基本一致, 但分布较为集中; 相比之下, K 系列样品在保持相同趋势的同时显示更大的 Ce/Nd 和 Nd 波动范围, 说明其岩浆体系记录了更强的氧逸度变化, 而这种变化与该岩体的钼矿化密切相关。本研究对 K 和 SPG 系列岩体氧逸度差异的判断主要依赖多指标综合分析, 包括锆石 Ce/Nd、磷灰石 MnO- $\delta$ Eu 特征、 $\text{Log}(f\text{O}_2)$  及与前人研究结果的比对, 而非单一指标。

本研究的磷灰石氧逸度采用 Mn 含量建立的经验氧逸度关系式进行估算。由于本研究样品仅获得了磷灰石单矿物的微量元素数据, 而缺乏全岩主-微量元素, 无法通过  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  或  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  价态平衡方法计算熔体氧逸度; 因此, 采用近期提出的基于磷灰石中 Mn 含量与岩浆氧逸度呈系统性负相关的经验标定模型(Miles et al., 2014), 公式如下:

$$\text{Log}(fO_2) = -0.0022(\pm 0.0003)Mn(\text{ppm}) - 9.75(\pm 0.46)$$

$\text{Log}(fO_2)$ 值越低，氧逸度越低，表示形成环境更加还原，通过磷灰石氧逸度箱状图可以看出（图 11），对于 K 系列样品，氧逸度总体数值较为集中， $\text{Log}(fO_2)$ 分布在-20 偏上；SPG 系列样品，氧逸度普遍较低  $\text{Log}(fO_2)$  接近-22，总体平均值在-25 左右。通过磷灰石变价元素的变化和氧逸度数值可以看出，K 系列样品和 SPG 样品中的磷灰石形成于相对氧化的环境中。

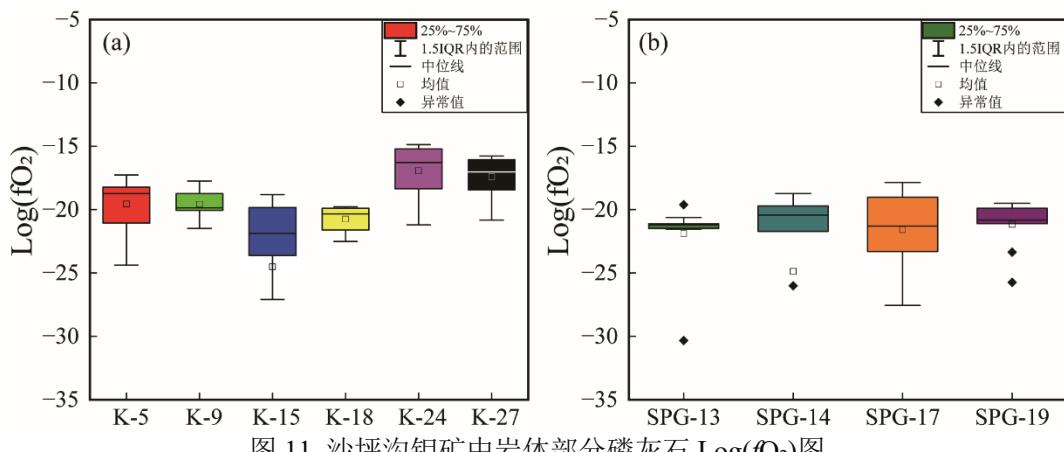


图 11 沙坪沟钼矿中岩体部分磷灰石  $\text{Log}(fO_2)$  图

Fig. 11 Diagram of apatite  $\text{Log}(fO_2)$  for the granite porphyry in Shapinggou molybdenum deposit

磷灰石与锆石的氧逸度数据不仅揭示了沙坪沟钼矿区氧逸度的空间变化，还为我们提供了关于岩浆演化及成矿过程的宝贵信息。高氧逸度条件促进了钼以高价态形式存在，并通过形成稳定的络合物增强了其在热液中的迁移能力，这对于形成大规模钼矿床至关重要。而低氧逸度环境则可能限制了钼的迁移和沉淀，影响了矿化的规模和分布。

#### 4.2.2 高水含量特征

在斑岩型矿床中，富水岩浆在上升和结晶过程中不断释放大量热液流体，这些流体携带着 Mo、Cu 等成矿元素。随着岩浆演化导致的温度、压力以及氧逸度的变化，热液的溶解能力和金属络合物稳定性随之改变，促使流体进一步分离、演化，并最终发生金属沉淀形成矿体(Jiang et al., 2024; Loucks, 2014)。岩浆中水含量越高，其流动性和挥发分的溶解度也越大，从而促进了成矿元素的迁移和富集，为斑岩矿床的形成提供了有利条件。因此，水在部分熔融、岩浆结晶及成矿流体产生与成矿过程中均起关键作用。

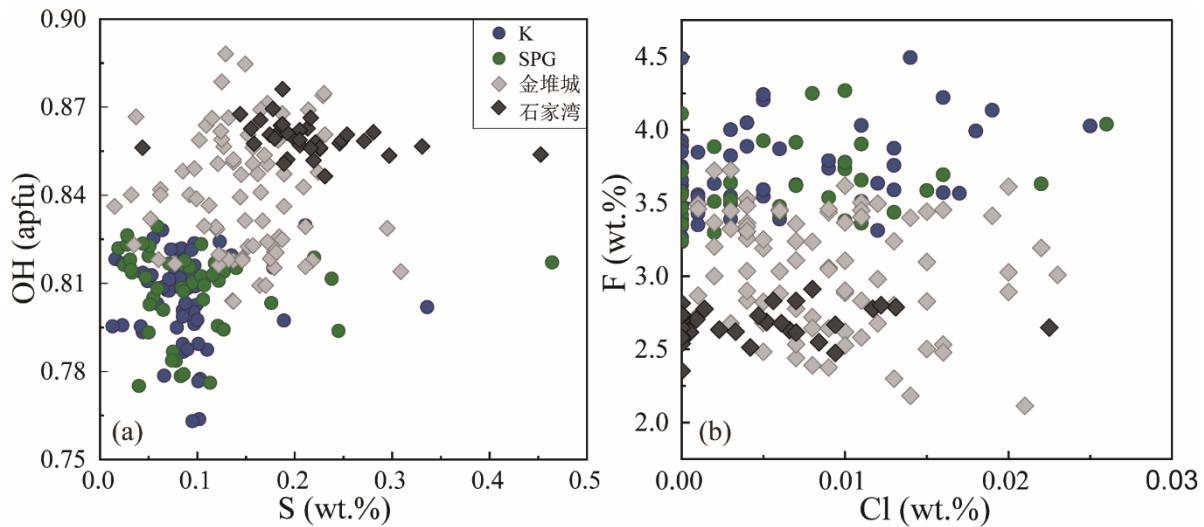


图 12 沙坪沟钼矿中岩体部分磷灰石 S-OH 图(a)和 Cl-F 图(b)

Fig. 12 S-OH diagram (a) and Cl-F diagram (b) of apatite in the rocks of Shapinggou molybdenum deposit

随着流体-围岩相互作用,磷灰石中 S 以  $\text{SO}_4^{2-}$  形式,通过类质同象替代  $\text{PO}_4^{3-}$  进入晶格,导致 S 含量升高。磷灰石中硫和羟基反应生成 S-OH,磷灰石的 S-OH 主要记录母岩浆的挥发分富集状态,其变化可用于识别岩浆演化过程中水含量和挥发分累积的相对变化是斑岩型矿床高含水量的有效标志(Du et al., 2019; Sadove et al., 2019)。磷灰石中 S-OH 含量的变化可指示金属元素迁移与沉淀行为,高水含量有助于金属元素的迁移与溶解,低水含量则有利于金属元素的沉淀与汇聚成矿。金堆城钼矿和石家湾钼矿磷灰石集中在高 S (0.1~0.5 wt.%) + 高 OH (0.84~0.90 apfu) 区间,整体含水量高,更多  $\text{OH}^-$  进入磷灰石晶格,这些矿床的磷灰石中较高的 S-OH 含量指示成矿流体中含水量高、氧化性强,金属元素在富水流体中具有较好的迁移能力,有利于金属元素的溶解与沉淀。而 K 系列和 SPG 系列样品集中在低 S (0~0.2 wt.%) + 低 OH (0.75~0.82 apfu) 区间(图 12a),整体含水量较低,  $\text{OH}^-$  进入磷灰石晶格较少。在这种较干的、还原性较强的体系中,水含量较低,这不仅限制了  $\text{OH}^-$  的进入,也降低了金属元素的迁移能力。在较低的水含量和低挥发分在某些情况下也有助于金属元素的沉淀与汇聚,金属元素可能在岩浆冷却过程中更加集中,从而有利于矿物的沉淀与矿床的形成。沙坪沟钼矿与金堆城和石家湾钼矿之间在成矿流体的参与程度上确实存在显著差异。

本文研究分析的磷灰石为花岗斑岩中的岩浆磷灰石,主要记录岩浆结晶及挥发分演化过程。岩浆早期以斜长石、辉石等无水矿物结晶为主,此阶段对 F、Cl 分配影响有限,熔体中的 F/Cl 比值变化较小。随着温度降低,黑云母、角闪石等含水矿物开始结晶, F 相对更易进入含水矿物晶格,使残余熔体逐渐表现为相对富 Cl (Stock et al., 2018; Zhao et al., 2024)。进一步结晶使挥发分在熔体中累积,当岩浆进入脱气或出溶流体阶段时,

Cl 相对于 F 更易进入流体相, 而 F 倾向于保留在熔体中。磷灰石中 F、Cl 含量及其变化范围可被理解为对上述结晶-脱气过程的记录: 相对高 F、低 Cl 的磷灰石代表结晶于较早、较干燥、尚未发生显著脱气的岩浆阶段; 而 Cl 略高、F 相对较低的磷灰石则对应于含水矿物已开始大量结晶、岩浆水含量增高的阶段。图 12b 中显示, 金堆城钼矿和石家庄钼矿集中在低 Cl (0~0.01 wt.%) + 低 F (2.0~2.8 wt.%) 区间, 磷灰石形成于贫 Cl 且相对贫 F 的体系。K 系列样品和 SPG 系列样品集中在低 Cl (0~0.02 wt.%) + 高 F (3.0~4.5 wt.%) 区间, 推测这类磷灰石形成于贫 Cl 但富 F 的体系, F 更易进入磷灰石的晶格, 成矿环境受到流体改造明显。沙坪沟岩体侵位深度较浅, 经历的结晶分离、挥发分释放方式及流体-熔体分配规律均不同于早期高水含量岩浆, K 系列与 SPG 系列样品的磷灰石形成于岩浆晚期, 富 F 熔体与弱活动贫 Cl 流体共存的过渡环境, 从而使磷灰石中 S-OH 含量系统性偏低。

锆石中的  $(Ce/Nd)/Y$ -T(温度) 比值对岩浆含水量和氧逸度具有敏感性, 其变化可用于指示岩浆分异深度与挥发分富集程度热液流体(Qu et al., 2022)。Ce、Nd 与 Y 在熔体中的行为主要受离子半径、价态稳定性及分配系数差异所控制, 而岩浆含水量的升高会降低结晶温度、改变稀土元素分配关系, 并增强  $Ce^{4+}$  在锆石中的兼容性, Y 随着流体迁移流失, Y 含量降低, 进而  $(Ce/Nd)/Y$  比值升高。鉴于研究样品为富硅花岗质岩石, 且副矿物中普遍发育钛铁矿, 计算过程中假设  $a(SiO_2)=1$ ; 根据前人实验和热力学研究结果, 在含钛铁矿的花岗质熔体中  $TiO_2$  的有效活度通常显著低于 1, 常取值范围为 0.5~0.7, 因此本文采用  $a(TiO_2)=0.6$  进行温度计算 (Ferry and Watson, 2007; Hayden and Watson, 2007; Watson et al., 2006)。图 13 中显示出  $(Ce/Nd)/Y$  和 T(温度) 反比关系表明, 岩浆分异过程中温度降低、挥发分富集和熔体氧化状态提高的整体趋势。这些锆石均为岩浆成因, 表现出清晰的岩浆振荡环带, 其核部保留早期岩浆的高温特征, 而边部记录岩浆分异后期或岩浆混合导致的温度降低与挥发分相对富集。

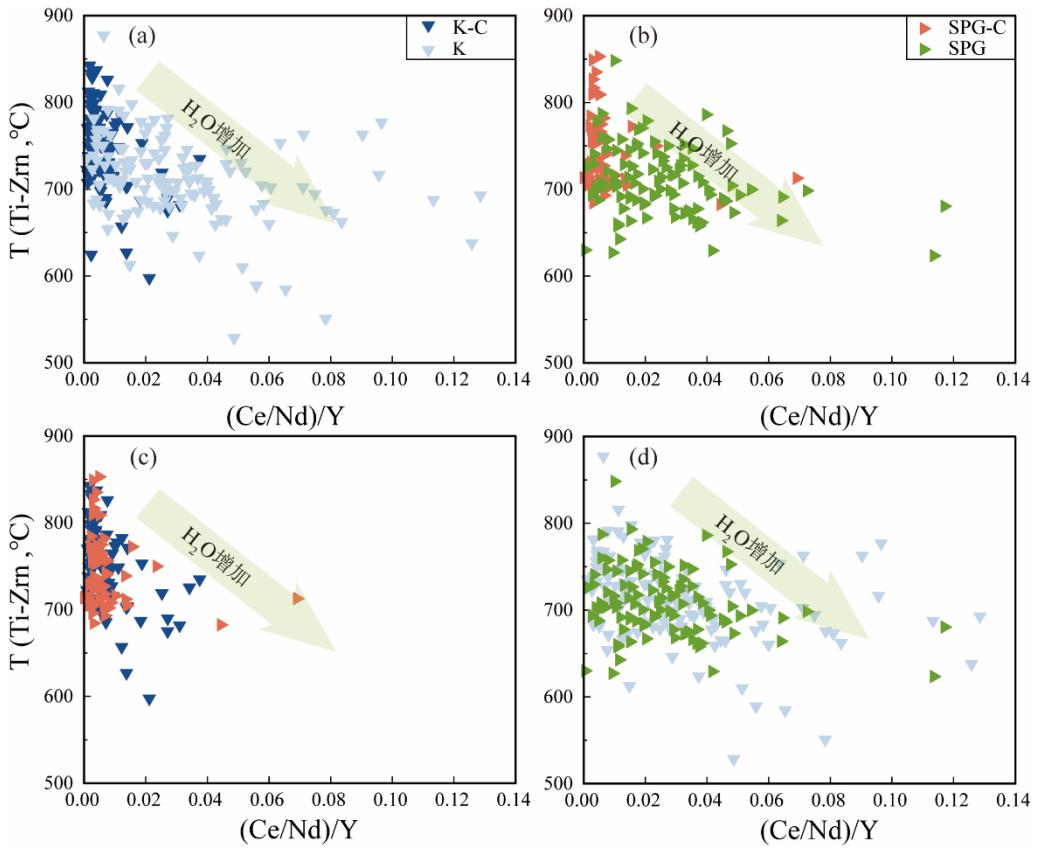


图 13 沙坪沟钼矿中岩体部分锆石(Ce/Nd)/Y-T (温度)图

Fig. 13 Diagram of zircon (Ce/Nd)/Y-T (Ti-Zrn, °C) for the granite porphyry in Shapinggou molybdenum deposit

锆石核部数据点多在高温、低(Ce/Nd)/Y 区域, 反映锆石结晶初期的岩浆环境高温、低水含量、稀土元素分馏弱, K 系列锆石核部可能更倾向岩浆源区存在地幔物质输入, 为矿化提供物质基础, 边部数据点主要在偏低温度、高(Ce/Nd)/Y 区域, 反映岩浆演化晚期流体活动增强。在图 13 中, K 系列锆石核部温度高(700~900 °C)、(Ce/Nd)/Y 低(0~0.06), 向边部中高温区间(600~800 °C)、高(Ce/Nd)/Y (0~0.14)迁移; SPG 系列锆石核部高温(700~900 °C)、低(Ce/Nd)/Y (0~0.02), 向边部中高温(650~800 °C)、高(Ce/Nd)/Y (0~0.08)迁移。锆石核部数据多在高温、低(Ce/Nd)/Y 区域, 温度从高温端向中温区广泛延伸, 暗示地幔上涌热源和物质输入为岩浆形成演化及成矿提供物质基础, 温度高、水含量低, 稀土元素(Ce、Nd、Y)的流体分馏效应极弱; 锆石边部向低温、高(Ce/Nd)/Y 区域更连续、分布更广泛, 表明晚期热液流体强烈参与, 水含量增加和稀土分馏增强促进钼富集沉淀。这一过程显示热液流体参与对矿床成矿关键, 揭示了成矿体系中水和氯的富集及热液流体的富集和热液改造作用。这一核-边变化趋势主要反映岩浆的分离结晶和挥发分累积过程, 而非单独指示地幔物质输入。结合前人锆石 Hf-O 同位素研究, 含矿花岗岩类的锆石 Hf-O 同位素组成同步升高,  $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$  值与  $\delta^{18}\text{O}$  值分别达到  $-14.2 \pm 4.3$  和  $5.82 \pm 0.33\text{\textperthousand}$

(Ren et al., 2018; Li et al., 2021; Chen et al., 2022), 沙坪沟花岗质岩体整体表现为壳源为主、局部受幔源或俯冲改造物质混入的混合源特征。结合  $H_2O$  增加趋势, 确认斑岩型钼矿床形成经历从地幔上涌输入能量和部分物质贡献, 到岩浆-流体相互作用的演化阶段, 热液流体增强参与是矿化富集重要驱动机制。

#### 4.3 源区物质贡献与成矿指示

基于前人对沙坪沟矿区岩浆岩期次、分类及成岩物质来源与成矿机制的分析, 已建立该地区岩浆岩的成岩模式。该模式可划分为两个阶段, 分别对应于两类侵入岩的形成过程(Ren et al., 2018)。在第一阶段, 沙坪沟矿区下伏地壳仍处于加厚状态, 加厚的地壳发生部分熔融, 形成第一类岩浆。该类岩浆以壳源为主, 演化程度较低, 未表现出明显的成矿作用。随着构造演化的推进, 加厚地壳逐渐减薄, 导致地幔物质上涌, 并进一步诱发减薄下地壳的小比例熔融。由此派生出富硅、富碱的第二类岩浆, 并混入少量地幔成分(图 14), 第二类岩浆通过深部通道(可能为深大断裂交汇部位)迅速上升, 在第一类岩浆所形成的高热场环境中经历充分的演化分异。由于其上升速度较快, 几乎未与地壳物质发生混染, 整个上升过程近似等温减压过程, 最终侵位于较浅层位形成斑岩体。本文研究的 K 系列与 SPG 系列均对应模型中的早白垩世浅成-超浅成花岗斑岩单元, 总体上属于同一构造-岩浆事件背景下形成的产物, 而非完全独立的不同时期侵入体。两者更可能代表同一岩浆系统在不同演化阶段、不同空间部位的产物, 而非完全割裂的多期脉动。

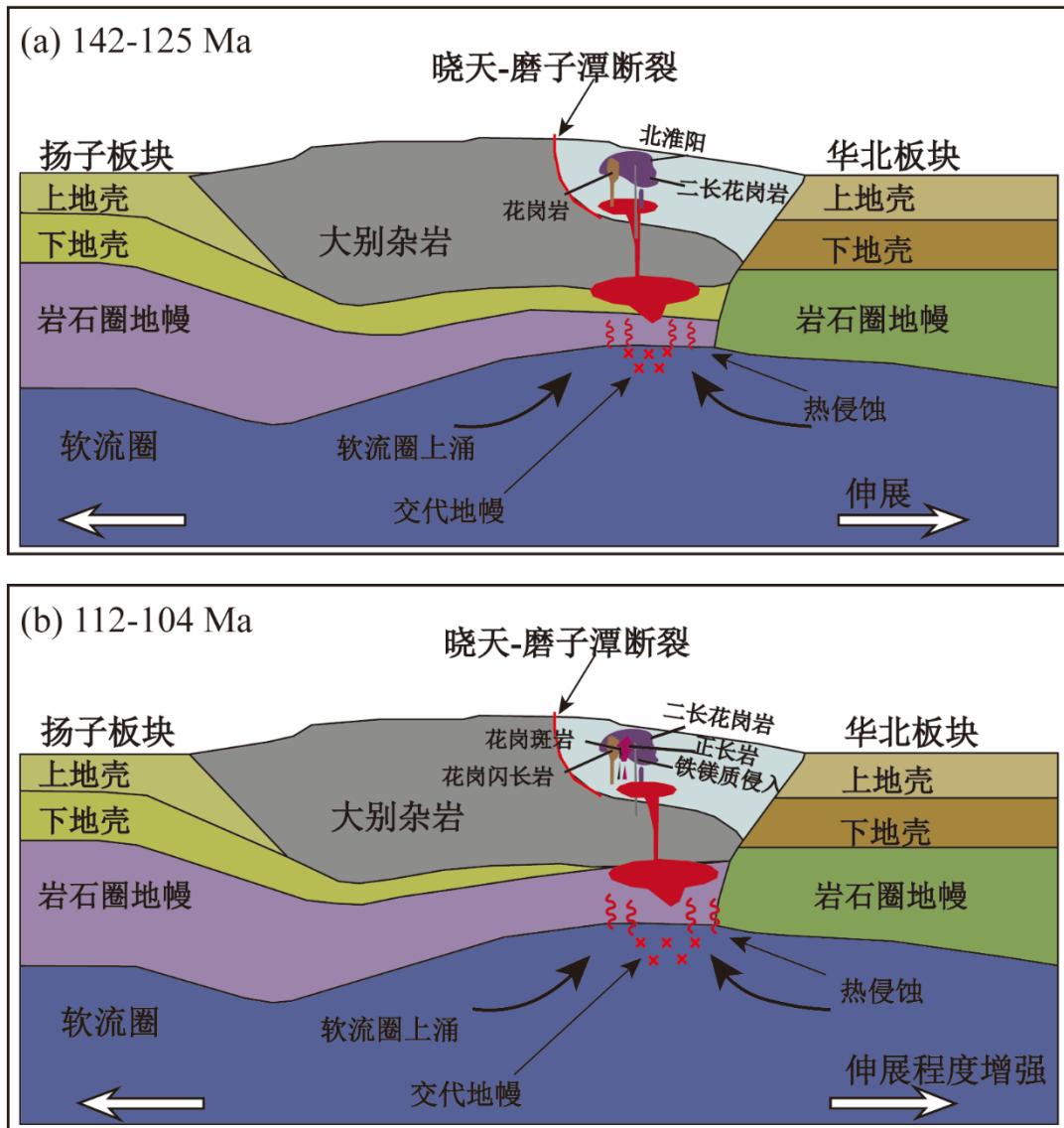


图 14 沙坪沟构造—岩石模型 (改编自 Ren et al., 2018)  
 Fig. 14 Tectono-magmatic model for the rocks at Shapinggou (modified from Ren et al., 2018)

沙坪沟钼矿 K 系列与 SPG 系列样品在锆石和磷灰石微量元素特征上表现出一定差异, 这些差异主要反映岩浆后期演化程度的不同。两者的氧逸度指标总体相近, 均处于适宜 Mo 迁移的氧化水平, 因此决定其成矿能力差异的关键不在于氧逸度本身, 而在于挥发分富集程度、岩浆-热液演化链长度以及深部岩浆补给的强弱。因此, 氧逸度在本区表现为“门槛控制”, 而非成矿规模的主控因素。与 SPG 系列相比, K 系列磷灰石呈较低的 S、OH 和较高 F 特征, 而其锆石核部集中在高温、低(Ce/Nd)/Y 区域, 边部则系统性向“低温、高(Ce/Nd)/Y”方向演化, 显示岩浆结晶分异、挥发分富集及氧化状态提高等过程更加显著。锆石的化学分带主要记录岩浆内部的演化过程, 现有微量元素数据无法排除岩浆分异程度不同所造成的影响。因此, K 系列与 SPG 系列的差异更可能源于岩

浆结晶-挥发分累积-氧化状态演化过程的差异，或与大别造山带构造背景下的深部岩浆活动有关。大别山造山带碰撞与后碰撞期的深部地壳加厚与减薄，促进了岩浆分异和演化，深部俯冲带改造的富集地幔或古老下地壳为 K 系列样品源区提供富含挥发分和氧化性物质，利于成矿元素迁移与富集。相比之下，SPG 系列样品成矿的物质供给与流体驱动稍显不足，导致成矿规模或强度较弱。

沙坪沟矿区的 K 系列与 SPG 系列岩体同属第二阶段浅成-超浅成花岗斑岩，整体处于相近的中-高氧逸度条件，但在岩浆后期演化特征上存在系统性差异：K 系列表现出更强的结晶分异和挥发分富集(磷灰石低 S、低 OH、相对富 F，锆石由高温、低(Ce/Nd)/Y 向低温、高(Ce/Nd)/Y 的连续演化)，有利于 Mo 以高价态在氧化性、富挥发分的岩浆-热液体系中迁移并富集；SPG 系列则分异和挥发分累积相对较弱，因而缺乏形成大规模钼矿化的条件。与前人提出的两阶段成岩-成矿模式相结合，本研究进一步强调在大别造山带背景下，决定沙坪沟斑岩型钼矿是否成矿的关键，不在于简单的氧逸度差异，而在于岩浆内部的演化程度及挥发分供给强弱。这一认识为约束沙坪沟斑岩型钼矿的成矿机制和圈定找矿有利岩体提供了更具体的矿物学与地球化学标志。

#### 4.4 对沙坪沟成矿机制的启示

斑岩钼矿床、斑岩铜矿床和斑岩铜钼矿床作为斑岩型矿床的重要类型，前人对其大地构造背景、成矿特征、岩浆源区、岩浆演化和成矿专属性等方面均有较多研究。沙坪沟钼矿位于大别山造山带内，构造背景复杂。大别山造山带的碰撞造山作用及其后期的伸展作用，为三叠纪晚期至白垩纪初期的岩浆活动提供了条件(Wang et al., 2021; Yang et al., 2022; Lei et al., 2024)。在板块碰撞与俯冲过程中，洋壳沉积物和地幔物质的交代与熔融作用促进了源区物质的深度分异，并为矿物质的富集创造了环境(Richards, 2011; Chiaradia, 2022)与典型俯冲带相关的斑岩铜矿(例如德兴铜矿)不同，沙坪沟斑岩型钼矿床并不具有“富 Rb-低 Sr、显著受俯冲流体影响”的特征，其成矿岩浆在构造背景上也与俯冲带边界无明显对应关系。前人 Hf-O 同位素及全岩地球化学研究表明，沙坪沟斑岩型钼矿床其成岩物源则是以下地壳物质为主(He et al., 2016; He et al., 2021)。沙坪沟钼矿与 Climax 型钼矿床(美国科罗拉多成矿带)成矿岩体都是花岗斑岩，围岩蚀变类型一致，矿化类型都是脉状辉钼矿为主，在一定程度上具有相似性。随着研究深入，发现二者还是有区别的，矿床围岩性质不同，蚀变类型的时空顺序上也有一定的差距，Climax 型钼矿床主要在大陆裂谷或后弧扩张带等构造环境密切相关，形成于地壳伸展和岩浆活动的背景，而沙坪沟钼矿位于大别造山带内，成矿过程与该地区的碰撞造山作用和伸展

运动地壳加厚密切相关(Chen et al., 2017)。因其构造环境、围岩性质及蚀变时空顺序的差异,沙坪沟钼矿不宜归类为 Climax 型钼矿床。

磷灰石作为重要的副矿物,能够反映岩浆中的挥发分如水含量、氧逸度等条件。磷灰石中的微量元素含量及其比值变化,进一步揭示了沙坪沟钼矿区岩浆活动的高氧逸度和高水含量。高氧逸度条件有利于 Mo 等成矿元素的迁移和富集(Loucks, 2014),高含水量可以促进硫化物的氧化分解(Baker and Alletti, 2012),释放成矿元素进入岩浆热液系统。磷灰石中 F、Cl 等挥发分和钼矿之间存在相关性,为理解成矿元素在岩浆-热液系统中迁移提供了重要线索。

锆石通过其 U-Pb 定年结果和微量元素特征,记录了岩浆活动的时序及其演化过程 (Loucks et al., 2020; Qu et al., 2022)。特别是(Ce/Nd)/Y 比值与温度之间的反比关系,为评估热液流体参与程度和水含量变化提供了直接证据。这一发现强调了锆石作为示踪岩浆-热液演化过程的重要性,不仅有助于理解沙坪沟钼矿区的成矿历史,也为探索类似地质背景下的成矿机制提供了新思路。

沙坪沟钼矿区的成矿机制是一个涉及多阶段、多因素相互作用的复杂过程。通过对磷灰石和锆石中不同元素含量及其比值的分析,我们不仅揭示了热液流体参与成矿的关键作用,还提供了对源区物质贡献、岩浆演化历程以及成矿流体特征的深入洞察。这些发现丰富了斑岩型钼矿床成因认识,为矿产资源的勘探与开发提供了科学依据。

## 5 结论

沙坪沟钼矿区的成矿作用是一个复杂的地质过程,涉及岩浆活动、流体演化、源区物质贡献等多个方面。本文通过副矿物年代学和地球化学研究,得出以下结论:

(1) 沙坪沟钼矿床的岩体样品以第二期岩浆体系(115~105 Ma)为主,主要由晚期花岗斑岩与石英-正长斑岩组成。这些岩体的侵位时间与成矿期高度契合,证实了岩浆活动与钼矿化过程的密切联系。

(2) 沙坪沟钼矿床 K 系列岩体与 SPG 系列岩体的磷灰石和锆石微量元素揭示二者整体处于相近的中-高氧逸度条件,但在岩浆后期演化特征上存在系统性差异。K 系列样品表现出更强的结晶分异和挥发分富集特征记录,暗示高氧逸度岩浆活动形成矿体的潜力还与岩浆演化程度及挥发分供给强弱密切相关。

(3) 含矿岩体锆石核部到边部温度降低, (Ce/Nd)/Y 升高,指示地幔热源和物质输入以及晚期热液流体改造是成矿的关键条件,可作为区域找矿的重要标志。

综合沙坪沟钼矿花岗斑岩中副矿物磷灰石和锆石中变价元素比值变化,成矿岩浆体系并非始终处于典型富水状态。然而随着成矿岩浆在经过结晶分异和流体改造后,成矿流体在迁移过程中表现出相对较高的含水量和较高的氧逸度特征。在后期温度降低、压力释放及物理化学条件发生变化的背景下,流体体系由相对富水状态向低含水条件转变,有利于 Mo 从流体中沉淀,最终在适宜的成矿环境下形成钼矿体。沙坪沟成矿岩体的源区物质并非单一来源,而是经历了地壳与幔源物质的复合贡献。地幔物质的加入为成矿流体提供了额外的挥发分和金属元素,使得该成矿系统在深部具备持续物质供给能力。

## 致谢

本研究得到了国家自然科学基金项目(No. 42373046)和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助。野外采样工作得到刘宇辰的帮助,扫描电镜实验分析得到夏梅的帮助,电子探针分析得到李万才和肖婷婷的指导, LA-ICP-MS 磷灰石和锆石 U-Pb 定年及微量元素分析中得到梁婷的帮助,在此表示衷心的感谢。特别感谢《地球科学》期刊的编辑团队在稿件审理流程中给予的高效沟通与指导,同时由衷感谢主编和三位匿名审稿人提出的宝贵修改意见。

## References

- Baker, D. R., Alletti, M., 2012. Fluid Saturation and Volatile Partitioning between Melts and Hydrous Fluids in Crustal Magmatic Systems: The Contribution of Experimental Measurements and Solubility Models. *Earth-Science Reviews*, 114(3-4): 298-324. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.06.005>
- Bromiley, G. D., 2021. Do Concentrations of Mn, Eu and Ce in Apatite Reliably Record Oxygen Fugacity in Magmas?. *Lithos*, 384-385: 105900. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105900>
- Brugger, J., Liu, W., Etschmann, B., et al., 2016. A Review of the Coordination Chemistry of Hydrothermal Systems, or do Coordination Changes Make Ore Deposits?. *Chemical Geology*, 447: 219-253. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.021>
- Chen, H. J., Chen, Y. J., 2022. Zircon U-Pb Ages and Hf Isotope Characteristics of Granitic Rocks from the Shapinggou Molybdenum Deposit, Dabie Shan, China. *Ore Geology Reviews*, 150: 105151. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105151>
- Chen, L. L., Tang, L., Lv, P. R., et al., 2025. Zircon and Apatite Constraints on the Key Factors Controlling Porphyry Mo Mineralization in the Shijiawan Deposit: Implication for Mo Metallogeny in the Qinling Orogenic Belt. *Lithos*, 502-503(3-4): 108004. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2025.108004>
- Chen, Y. J., Wang, P., Li, N., et al., 2017. The Collision-Type Porphyry Mo Deposits in Dabie Shan, China. *Ore Geology Reviews*, 81: 405-430. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.03.025>
- Chiariadis, M., 2022. Distinct Magma Evolution Processes Control the Formation of Porphyry Cu-Au Deposits in Thin and Thick Arcs. *Ore Geology Reviews*, 82: 70-92. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117864>
- Du, J. G., Wang, G. W., Jia, L. H., 2019. In Situ Major and Trace Element Compositions of Apatites from Luanchuan Ore Cluster: Implications for Porphyry Mo Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 115: 103-174. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103174>
- Fang, J., Audétat, A., Dolejš, D., 2025. Molybdenum Speciation in Magmatic-Hydrothermal Fluids: Constraints from Molybdenite Solubility Experiments and Thermodynamic Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 395: 95–111. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.01.032>
- Ferry, J. M., Watson, E. B., 2007. New Thermodynamic Models and Revised Calibrations for the Ti-in-Zircon and Zr-in-Rutile Thermometers. *Contributions to Mineralogy and*

- Petrology*, 154(4): 429-437. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0201-0>
- Gao, Y., Mao, J. H., Ye, H. S., et al., 2015. A Review of the Geological Characteristics and Geodynamic Setting of the Late Early Cretaceous Molybdenum Deposits in the East Qinling-Dabie Molybdenum Belt, East China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 108: 87-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseas.2015.04.025>
- Guo, X. Z., Zhou, T. F., Jia, Q. Z., et al., 2022. Highly Differentiated Felsic Granites Linked to Mo Mineralization in the East Kunlun Orogenic Belt, NW China: Constraints from Geochemistry, and Sr–Nd–Hf Isotopes of the Duolongqiarou Porphyry Mo Deposit. *Ore Geology Reviews*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104891>
- Han, Y. G., Zhang, S. H., Pirajno, F., et al., 2013. U-Pb and Re-Os Isotopic Systematics and Zircon Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> Ratios in the Shiyaogou Mo Deposit in Eastern Qinling, Central China: Insights into the Oxidation State of Granitoids and Mo (Au) Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 55: 29-47. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.04.006>
- Hayden, L. A., Watson, E. B., 2007. Rutile Saturation in Hydrous Siliceous Melts and its Bearing on Ti-Thermometry of Quartz and Zircon. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(3-4): 561-568. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.04.020>
- He, J., Xu, X. C., Fu, Z. Y., et al., 2021. Decoupling of Sr-Nd Isotopic Composition Induced by Potassic Alteration in the Shapinggou Porphyry Mo Deposit of the Qinling-Dabie Orogenic Belt, China. *Minerals*, 11(8): 910. <https://doi.org/10.3390/min11080910>
- He, T., Yang, X. Y., Deng, J. H., et al., 2016. Geochronology, Geochemistry and Hf-Sr-Nd Isotopes of the Ore-Bearing Syenite from the Shapinggou Porphyry Mo Deposit, East Qinling-Dabie Orogenic Belt. *Ore Geology Reviews*, 82: 70-92. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.12.002>
- Hin, R. C., Burnham, A. D., Gianolio, D., et al., 2019. Molybdenum Isotope Fractionation between Mo<sup>4+</sup> and Mo<sup>6+</sup> in Silicate Liquid and Metallic Mo. *Chemical Geology*, 20: 177-189. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.014>
- Hoskin, P. W. O., Schaltegger, U., 2003. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53: 27-62. <https://doi.org/10.2113/0530027>
- Ji, D., Dygert, N., 2024. Trace Element Partitioning between Apatite and Silicate Melts: Effects of Major Element Composition, Temperature, and Oxygen Fugacity, and Implications for the Volatile Element Budget of the Lunar Magma Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 369: 141-159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.11.004>
- Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L., et al., 2004. The Application of Laser Ablation

- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to in situ U-Pb Zircon Geochromology. *Chemical Geology*, 211: 47-69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- Jiang, Z. Q., Shang, L. B., Williams-Jones, A. E., et al., 2024. The Role of CO<sub>2</sub> in the Genesis of Dabie-Type Porphyry Molybdenum Deposits. *Nature Communications*, 15(1): 4849. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49275-0>
- Jugo, P. J., Wilke, M., Botcharnikov, R. E., 2010. Sulfur K-edge XANES Analysis of Natural and Synthetic Basaltic Glasses: Implications for S Speciation and S Content as a Function of Oxygen Fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5926-5938. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.022>
- Lei, H. C., Xu, H. J., Zhang, H., et al., 2024. From Triassic Metamorphism to Early Cretaceous Anatexis in the Dabie Orogen, Central China: Constraints from in-situ U-Pb Age and Hf and O Isotopes of Zircon from Migmatites. *Lithos*, 432: 106687. <https://doi.org/10.1016/j.jseae.2024.106107>
- Li, W. T., Jiang, S. Y., Fu, B., et al., 2021. Zircon Hf-O Isotope and Magma Oxidation State Evidence for the Origin of Early Cretaceous Granitoids and Porphyry Mo Mineralization in the Tongbai-Hong'an-Dabie Orogens, Eastern China. *Lithos*, 398-399: 106281. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106281>
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Gao, S., et al., 2008. In situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>
- Loader, M. A., Wilkinson, J. J., Armstrong, R. N., 2017. The Effect of Titanite Crystallisation on Eu and Ce Anomalies in Zircon and Its Implications for the Assessment of Porphyry Cu Deposit Fertility. *Earth and Planetary Science Letters*, 472: 107-119. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.05.010>
- Loucks, R. R., 2014. Distinctive Composition of Copper-Ore-Forming Arc Magmas. *Australian Journal of Earth Sciences*, 61(1): 5-16. <https://doi.org/10.1080/08120099.2013.865676>
- Loucks, R. R., Fiorentini, M. L., Henríquez, G. J., 2020. New Magmatic Oxybarometer Using Trace Elements in Zircon. *Journal of Petrology*, 61(3): 10-34. <https://doi.org/10.1093/petrology/egaa034>
- Ludwig, K., 2011. IsoplotEx, Version 4.15: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel: Geochronology Center Berkeley, v. 4.
- Luo, L., Chen, G. X., Xia, Q., 2022. Tectonic Diffusion Estimates of Global Porphyry Molybdenum Resources. *Natural Resources Research*, 31(2): 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11053-022-10024-z>

- Mao, J. W., Pirajno, F., Xiang, J. F., et al., 2011. Mesozoic Molybdenum Deposits in the East Qinling-Dabie Orogenic Belt: Characteristics and Tectonic Settings. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 264-293. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.07.009>
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Bierlein, F., et al., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.027>
- Miles, A. J., Graham, C. M., Hawksworth, C. J., et al., 2014. Apatite: A New Redox Proxy for Silicic Magmas? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 132: 101-119. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.009>
- Ni, P., Wang, G. G., Yu, W., et al., 2015. Evidence of Fluid Inclusions for Two Stages of Fluid Boiling in the Formation of the Giant Shapinggou Porphyry Mo Deposit, Dabie Orogen, Central China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1078-1094. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.017>
- Piccoli, P. M., Candela, P. A., 2002. Apatite in Igneous Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 255-292. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.6>
- Qu, P., Niu, H. C., Weng, Q., et al., 2022. Apatite and Zircon Geochemistry for Discriminating Ore-Forming Intrusions in the Luming Giant Porphyry Mo Deposit, Northeastern China. *Ore Geology Reviews*, 143: 104771. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104771>
- Ren, Z., Zhou, T., Hollings, P., et al., 2018. Magmatism in the Shapinggou District of the Dabie Orogen, China: Implications for the Formation of Porphyry Mo Deposits in a Collisional Orogenic Belt. *Lithos*, 308-309: 346-363. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.03.013>
- Richards, J. P., 2011. Magmatic to Hydrothermal Metal Fluxes in Convergent and Collided Margins. *Lithos*, 123(1-2): 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.05.006>
- Sadove, G., Konecke, B. A., Fiege, A., et al., 2019. Structurally Bound S<sup>2-</sup>, S<sup>1-</sup>, S<sup>4+</sup>, S<sup>6+</sup> in Terrestrial Apatite: the Redox Evolution of Hydrothermal Fluids at the Phillips Deposit, New York, USA. *Ore Geology Reviews*, 107: 1084-1096. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.033>
- Stock, M. J., Humphreys, M. C., Smith, V. C., et al., 2018. Tracking Volatile Behaviour in Sub-Volcanic Plumbing Systems Using Apatite and Glass: Insights into Pre-Eruptive Processes at Campi Flegrei, Italy. *Journal of Petrology*, 59(12): 2463-2492. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy020>
- 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. doi:10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19

- Sun, W. D., Huang, R. F., Li, H., et al., 2015. Porphyry Deposits and Oxidized Magmas. *Ore Geology Reviews*, 65: 97-131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.004>
- Tang, P., Tang, J. X., Wang, L. Q., et al., 2024. Apatite and Zircon Geochemistry Deciphers Difference in the Nature of Ore-Forming Magma in the Bangpu Porphyry Mo-Cu Deposit, Tibet. *Journal of Asian Earth Sciences*, 264: 106049. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2024.106049>
- Thomson, S. N., Gehrels, G. E., Ruiz, J., et al., 2012. Routine Low-Damage Apatite U-Pb Dating Using Laser Ablation-Multicollector-ICPMS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2). <https://doi.org/10.1029/2011GC003928>
- Wang, G. G., Ni, P., Yu, W., et al., 2014. Petrogenesis of Early Cretaceous Post-Collisional Granitoids at Shapinggou, Dabie Orogen: Implications for Crustal Architecture and Porphyry Mo Mineralization. *Lithos*, 184-187: 393-415. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.11.009>
- Wang, H. R., Cai, K. D., Sun, M., et al., 2022. Apatite as a Magma Redox Indicator and Its Application in Metallogenic Research. *Lithos*, 422: 106749. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106749>
- Wang, R., Richards, J. P., Hou, Z. Q., et al., 2014. Increased Magmatic Water Content—the Key to Oligo-Miocene Porphyry Cu-Mo ± Au Formation in the Eastern Gangdese Belt, Tibet. *Economic Geology*, 109(5): 1315-1339. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.5.1315>
- Wang, X. H., Wu, W. Z., Lang, X. H., et al., 2025. Apatite and Zircon Compositions as Petrogenetic and Metallogenic Indicators for Late Ordovician Porphyries in the Songshunangou Gold District, North Qilian Orogenic Belt (China). *Ore Geology Reviews*, 179: 106502. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2025.106502>
- Watson, E. B., Wark, D. A., Thomas, J. B., 2006. Crystallization Thermometers for Zircon and Rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4), 413. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5>
- Williams-Jones, A. E., Migdisov, A. A., 2014. Experimental Constraints on the Transport and Deposition of Metals in Ore-Forming Hydrothermal Systems. *Reviews in Economic Geology*, 18: 77-96. <https://doi.org/10.5382/SP.18.05>
- Wu, Y. S., Chen, Y. J., Zhou, K. F., 2017. Mo Deposits in Northwest China: Geology, Geochemistry, Geochronology and Tectonic Setting. *Ore Geology Reviews*, 81(2): 641–671. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.07.010>
- Xu, L. L., Bi, X. W., Zhang, X. C., et al., 2023. Mantle Contribution to the Generation of the Giant Jinduicheng Porphyry Mo Deposit, Central China: New Insights from Combined In-

- Situ Element and Isotope Compositions of Zircon and Apatite. *Chemical Geology*, 616: 121238. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121238>
- Yan, M. Q., Li, J., Zhang, L. P., et al., 2024. The Oxidized Granitoids Facilitated the Formation of Early Cretaceous Molybdenum Mineralization in the Jiaodong Region, China. *Ore Geology Reviews*, 166. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.105931>
- Yang, Y., Liu, Y.-C., Li, Y., et al., 2022. Magmatism and Related Metamorphism as a Response to Mountain-Root Collapse of the Dabie Orogen: Constraints from Geochronology and Petrogeochemistry of Metadiorites. *GSA Bulletin*, 134(7-8): 1877-1894. <https://doi.org/10.1130/B36194.1>
- Yang, Y. F., Chen, Y., Pirajno, F., et al., 2015. Evolution of Ore Fluids in the Donggou Giant Porphyry Mo System, East Qinling, China, a New Type of Porphyry Mo Deposit: Evidence from Fluid Inclusion and H-O Isotope Systematics. *Ore Geology Reviews*, 65: 148-164. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.011>
- You, J., Wu, C., Hong, T., et al., 2025. Petrogenesis of Suyunhe Super Large Porphyry Mo Deposit in Western Junggar, Xinjiang, and Implications for Regional Tectonic Evolution. *Earth Science*, 50(4): 1284-1304. doi: 10.3799/dqkx.2024.091
- Zhang, H., Li, C. Y., Yang, X. Y., et al., 2014. Shapinggou: the Largest Climax-Type Porphyry Mo Deposit in China. *International Geology Review*, 56(3): 313-331. <https://doi.org/10.1080/00206814.2013.855363>
- Zheng, J. H., Shen, P., Feng, W. Y., 2022. Hydrothermal Apatite Record of Ore-Forming Processes in the Hatu Orogenic Gold Deposit, West Junggar, Northwest China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(2): 27-42. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01893-x>
- Zheng, Y. L., Zhang, C. Q., Jia, F. D., et al., 2021. Apatite and Zircon Geochemistry in the Yao'an Alkali-Rich Porphyry Gold Deposit, Southwest China: Implications for Petrogenesis and Mineralization. *Minerals*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/min11111293>
- Zhu, J., Li, Z., Wang, G., et al., Magmatic Processes of the Lingshan Granitic Batholith in the Dabie Orogen, Central China: Insights into Dabie-Type Porphyry Mo Mineralization. *Journal of Earth Science*, 2025, 36(5): 2075-2093. doi: 10.1007/s12583-023-1914-1

## 附中文参考文献

陈红瑾, 陈衍景, 张静, 等, 2013. 安徽省金寨县沙坪沟钼矿含矿岩体锆石 U-Pb 年龄和

- Hf 同位素特征及其地质意义. 岩石学报, 29(01): 131-145.
- 黄凡, 王登红, 王成辉, 等, 2014. 中国钼矿资源特征及其成矿规律概要. 地质学报, 88(12): 2296-2314.
- 黄凡, 王登红, 陆三明, 等, 2011. 安徽省金寨县沙坪沟钼矿辉钼矿 Re-Os 年龄——兼论东秦岭-大别山中生代钼成矿作用期次划分. 矿床地质, 30(6): 19.
- 任志, 周涛发, 张达玉, 等, 2015. 大别山地区沙坪沟斑岩型钼矿床蚀变及矿化特征研究. 岩石学报, 31(09): 2707-2723.
- 苏文, 刘景波, 陈能松, 等, 2013. 东秦岭-大别山及其两侧的岩浆和变质事件年代学及其形成的大地构造背景. 岩石学报, 29(05): 1573-1593.
- 王瑞, 罗晨皓, 夏文杰, 等, 2021. 冈底斯后碰撞斑岩成矿带高水、高氧逸度岩浆成因研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 40(05): 1061-1077.
- 张怀东, 王波华, 郝越进, 等, 2012. 安徽沙坪沟斑岩型钼矿床地质特征及综合找矿信息. 矿床地质, 31(01): 41-51.