

鄂东南石头咀矽卡岩型 Cu-Fe 矿床石榴子石 原位成分、U-Pb 测年及其地质意义

匡 华¹, 张 铭², 赵岩岩², 严子清², 杨 黎²

(1. 湖北省地质调查院, 湖北 武汉 430034; 2. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 石头咀 Cu-Fe 矿床是鄂东南地区典型的矽卡岩型矿床, 目前其成矿时代不明, 成矿流体演化过程尚不清楚。本文根据野外调研和岩相学观察, 识别出该矿床发育 3 个世代的石榴子石, 并利用原位 EMPA、LA-ICP-MS 微量和 U-Pb 定年分析技术对石榴子石开展了系统的研究。结果表明, Grt1 (Adr_{61~68}Grs_{28~36}) 成分变化小, 不发育环带, 由扩散交代作用形成; Grt2 (Adr_{63~89}Grs_{7~33}) 成分变化较大, 发育震荡环带结构, 由渗透交代作用形成; Grt3 成分均一, 环带发育, 为残余流体结晶的产物。Y/Ho 值 (19.24~32.13, 均值 26.46) 表明石头咀矿床的石榴子石具有相同的岩浆流体来源, 相对富集 LREE 和亏损 HREE 的稀土元素配分模式反映了 3 个世代的石榴子石均形成于弱酸性的流体环境。δEu 异常、Sn 和 REE 含量等特征指示了在 Grt1、Grt2 到 Grt3 的形成过程中, 成矿流体发生了从相对还原到氧化的转变, 水岩反应强度具有先增加后降低的特点。石榴子石 (Grt2) LA-ICP-MS U-Pb 定年结果为 138±1 Ma, 准确限定了石头咀矿床的成矿时代, 证实了石头咀矿床的形成与铜绿山岩体具有密切的成因联系。石头咀矿床的成矿作用为燕山早期岩浆活动在鄂东南地区的矿化响应。

关键词: 鄂东南; 石头咀; 石榴子石; 成矿时代; 流体演化

中图分类号: P578.94⁺7; P597⁺.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)-0535-21

In situ composition and U-Pb dating of garnets from the Shitouzui Cu-Fe skarn deposit in southeastern Hubei Province and its geological implications

KUANG Hua¹, ZHANG Ming², ZHAO Yan-yan², YAN Zi-qing² and YANG Li²

(1. Hubei Geological Survey, Wuhan 430034, China; 2. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: The Shitouzui Cu-Fe deposit is one of the typical skarn deposits in the southeastern Hubei Province. Currently, its mineralization age and the evolution process of ore-forming fluids are not clear yet. Based on the field research and petrographic observation, three generations of garnets were identified in this deposit, and in situ EMPA, LA-ICP-MS trace element and U-Pb dating of garnets were conducted for a systematic study. The results indicate that Grt1 (Adr_{61~68}Grs_{28~36}) has small compositional variation, and formed by diffusion metasomatism; Grt2 (Adr_{63~89}Grs_{7~33}) with oscillatory zoning exhibits significant compositional variation and formed by infiltration metasomatism; the composition of Grt3 (Adr_{82~89}Grs_{5~11}) is uniform and it resulted from crystallization of residual fluid. Y/Ho values (19.24~32.13, averaging at 26.46) suggest that the garnets in the Shitouzui deposit have the same magmatic fluid source. Relatively LREE-enriched and HREE-depleted patterns reflect that all these

收稿日期: 2024-05-15; 接受日期: 2025-02-17; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 湖北省地勘基金项目 (2021026368)

作者简介: 匡 华 (1981-), 男, 硕士, 高级工程师, 资源勘查与工程专业, 主要从事矿产勘查工作, E-mail: 12931113@qq.com。

网络首发时间: 2025-02-27; 网络首发地址: <https://doi.org/10.20086/j.cnki.yskw.2025.4101>

garnets precipitated in weakly acidic fluid condition. The characteristics of δEu , Sn and REE concentration indicate that the ore-forming fluid changed from relative reduced to oxidized condition, the intensity of water/rock reaction showed an increase to decrease feature, respectively, during the formation from Grt1, Grt2 to Grt3. The LA-ICP-MS U-Pb dating result of Grt2, 138 ± 1 Ma, accurately constrains the Cu-Fe mineralization age of the Shitouzui deposit and further confirms the close genetic relationship between the mineralization and the Tonglushan quartz diorite. The mineralization of the Shitouzui Cu-Fe deposit is a response to the early Yanshanian magmatic activity in southeastern Hubei Province.

Key words: southeastern Hubei Province; Shitouzui; garnet; mineralization age; ore-forming fluid evolution

Fund support: Geological Exploration Fund Project of Hubei Province (2021026368)

长江中下游成矿带是我国斑岩-矽卡岩复合成矿理论的发源地,鄂东南矿集区位于长江中下游成矿带最西端,是长江中下游成矿带的重要组成部分。鄂东南矿集区已探明多处大中型 Fe 矿(铁山、程潮、张福山、金山店)、Cu-Au 矿(铜绿山、鸡冠咀)、Cu-Mo 矿(铜山口)、W(-Cu-Mo)矿(阮家湾、龙角山、傅家山)和 Cu-Fe 矿(石头咀)。前人对这些大中型斑岩-矽卡岩铜多金属矿床的成岩成矿作用进行了广泛的研究,并取得了丰硕的成果(常印佛等, 1991; 翟裕生等, 1992; 舒全安等, 1992; 谢桂青等, 2006, 2008, 2009, 2013; Li *et al.*, 2009, 2010, 2014, 2019; 胡浩等, 2014; 张世涛等, 2018; 蒋少涌等, 2019; 朱乔乔等, 2019; Zhao *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022; Zhu *et al.*, 2023)。年代学数据分析表明鄂东矿集区岩浆活动持续了大约 30 Ma,从晚侏罗世一直持续到早白垩世(150~120 Ma),具有多期次岩浆活动特征,伴随着多期次岩浆活动,鄂东矿集区存在多期次成矿事件,形成时代集中于 143~135 Ma(Xie *et al.*, 2011; 张世涛等, 2018; Zhang *et al.*, 2019)。全岩和 Sr-Nd-Hf 等同位素特征显示区内中生代岩浆岩由交代地幔源区部分熔融经历不同程度的分离结晶作用形成,岩浆源区的高氧逸度和富水环境有利于铜铁金等成矿元素在岩浆熔体中富集(谢桂青等, 2013; 张世涛等, 2018)。张宗保(2011)根据矿物共生组合和成矿流体性质将铜绿山矿田成矿系统分为两个系列,一类为超临界-高温气液接触交代式(如铜绿山和石头咀矿床),另一类为高中温热液接触交代式(如鸡冠咀和桃花咀矿床)。铜绿山矿田流体成矿主要分为 3 个阶段:超临界流体成矿期形成以含铜石榴子石为主的矿石,临界转换形成以磁铁矿为主的主矿体,而铜多金属矿体主要是流体混合成矿期沉淀形成的,且成矿流体主要来自混合岩浆水,只是在成矿作用的晚期阶段有部

分天水的加入(张宗保, 2011)。作为铜绿山成矿系统内典型的矽卡岩型 Cu-Fe 矿床,相较于铜绿山 Cu-Fe 矿床的研究(谢桂青等, 2009; 王彦博, 2012; 张世涛等, 2018; 陈华勇等, 2019; Zhang *et al.*, 2019),石头咀矿床的成矿作用研究缺失,其成矿时代尚不清楚,成矿流体演化的研究缺乏,仅有部分学者对该矿床的地质特征和地球化学异常特征进行过报道(张宗保, 2011; 秦志军等, 2021)。

石榴子石是矽卡岩矿床中的重要矿物之一,石榴子石的主微量和同位素成分已被广泛运用于矽卡岩体系中热液流体演化的研究。石榴子石微米级(晶体)至千米级(矿床)的主量和微量元素分带,可以反映流体动力学(扩散与对流),流体化学和热液的物理化学条件(pH 、 f_{O_2})的变化(Jamtveit *et al.*, 1993; Smith *et al.*, 2004; Gaspar *et al.*, 2008; Zhai *et al.*, 2014; Carlson, 2012; Xiao *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2021, 2023; 王潇逸等, 2022; 郁凡等, 2022; Chu *et al.*, 2023)。近年来,石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 分析技术的发展,在限定成矿时限和揭示矿床成因方面也取得了显著的效果(Gevedon *et al.*, 2018; Deng *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Duan *et al.*, 2020; 王潇逸等, 2022; Chu *et al.*, 2023; 葛繁等, 2023)。

本文在野外地质调查的基础上,对石头咀 Cu-Fe 矿床的石榴子石进行了详细的岩相学观察,识别出石榴子石的世代关系,并对不同世代石榴子石进行了电子探针(EMPA)主量成分分析和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)原位微量成分分析,以揭示早期矽卡岩阶段成矿流体的物理化学条件变化过程。另外通过石榴子石原位 LA-ICP-MS U-Pb 定年,精确限定其成矿年龄,以加深对鄂东南地区斑岩-矽卡岩成矿作用的认识。

1 区域地质背景

长江中下游地区位于扬子板块北缘,秦岭-大别

山造山带和华北板块南侧,区域北侧以襄樊-广济断裂及郧庐断裂为界,南侧以阳新-常州断裂为界(图 1a),是我国东部重要的铜铁金多金属成矿带,自西向东依次分布有鄂东南、九瑞、安庆-贵池、铜

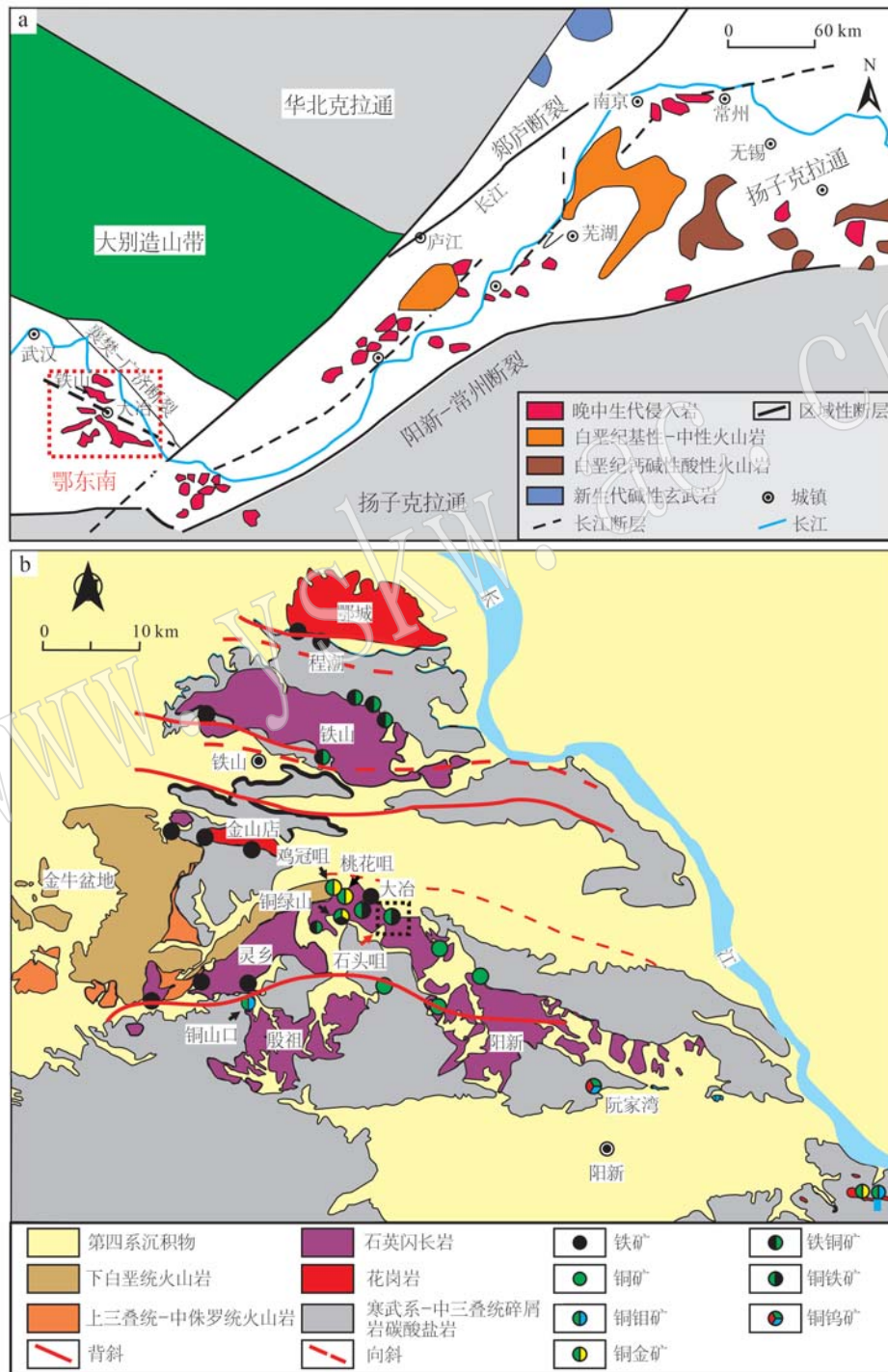


图 1 鄂东南矿集区大地构造位置(a)及区域地质图[b, 底图据 Xie 等(2011)和周涛发等(2016)修改]

Fig. 1 Tectonic location (a) and regional geological map(b) of the southeastern Hubei mining area (modified after Xie *et al.*, 2011; Zhou Taofa *et al.*, 2016)

陵、庐枞、宁芜和宁镇等7个中-大型矿集区(常印佛等, 1991)。鄂东南矿集区位于长江中下游成矿带的最西段,是该成矿带的重要组成部分。区内矿产资源丰富,发育Fe、Cu、W、Mo、Pb、Zn、Au和Ag等一系列金属矿产,成矿作用与燕山期中酸性岩体的侵入息息相关(图1b; 谢桂青等, 2009; 周涛发等, 2016)。

鄂东南地区出露地层的层序相对完整,仅缺失中、下泥盆统和下石炭统(舒全安等, 1992)。震旦系至志留系广泛出露于区域南部,主要由浅海相的灰岩、白云岩、粉砂岩、页岩构成。二叠系至下三叠统发育浅海相碳酸盐岩。自中三叠世至侏罗纪经历了中生代的造山运动,地层从浅海相碳酸盐岩往陆相碎屑岩转变;白垩纪火山活动频繁,地层以火山碎屑岩为主;古近系和新近系为陆相碎屑岩,第四系则为沉积盖层。其中,下三叠统大冶组大理岩以及中下统嘉陵江组广泛出露,是区内矽卡岩型铁铜金矿的重要赋矿围岩(谢桂青等, 2009)。区内主要的构造类型为褶皱与断裂,按走向上大致可以分为NW-NWW与NE-NNE向两组。印支期发育的大规模褶皱与断裂奠定了区内的构造框架,燕山期的岩浆活动与断裂构造的叠加,控制了区内岩浆岩和矽

卡岩矿床的空间展布(舒全安等, 1992)。鄂东南地区燕山期岩浆活动具有多期侵入的特点,岩体的出露面积约为740 km²,占全区的17%。至南向北出露阳新、殷祖、灵乡、金山店、铁山和鄂城岩体等六大岩体以及30多个大小不等的岩株,如铜绿山、铜山口、龙角山-付家山等(图1b)。区内火山岩主要分布于鄂东南地区的西侧,岩性主要为英安岩与玄武岩等。总体上,区内的岩浆活动可分为152~134 Ma和134~127 Ma两期(谢桂青等, 2008, 2013)。在这些中酸性侵入体的周围,发育规模不等的矽卡岩型或斑岩-矽卡岩复合型矿床Cu-Fe-Au-Mo矿床(图1b)。区内产有铁山、程潮和张福山等大型矽卡岩Fe(Cu)矿床,铜绿山和鸡冠咀等大型矽卡岩Cu-Au(-Fe)矿床,铜山口大型斑岩-矽卡岩型Cu-Mo(-W)矿床,阮家湾、龙角山、傅家山等中-大型矽卡岩W(-Cu-Mo)矿床和石头咀Cu-Fe矿床等(图1c)。

2 矿床地质特征

石头咀矿床为鄂东南矿集区内典型的矽卡岩型Cu-Fe矿床(图1b、图2)。截至2022年累计探明铜金属量27.144万t、铁矿石量2213.3万t(平均品

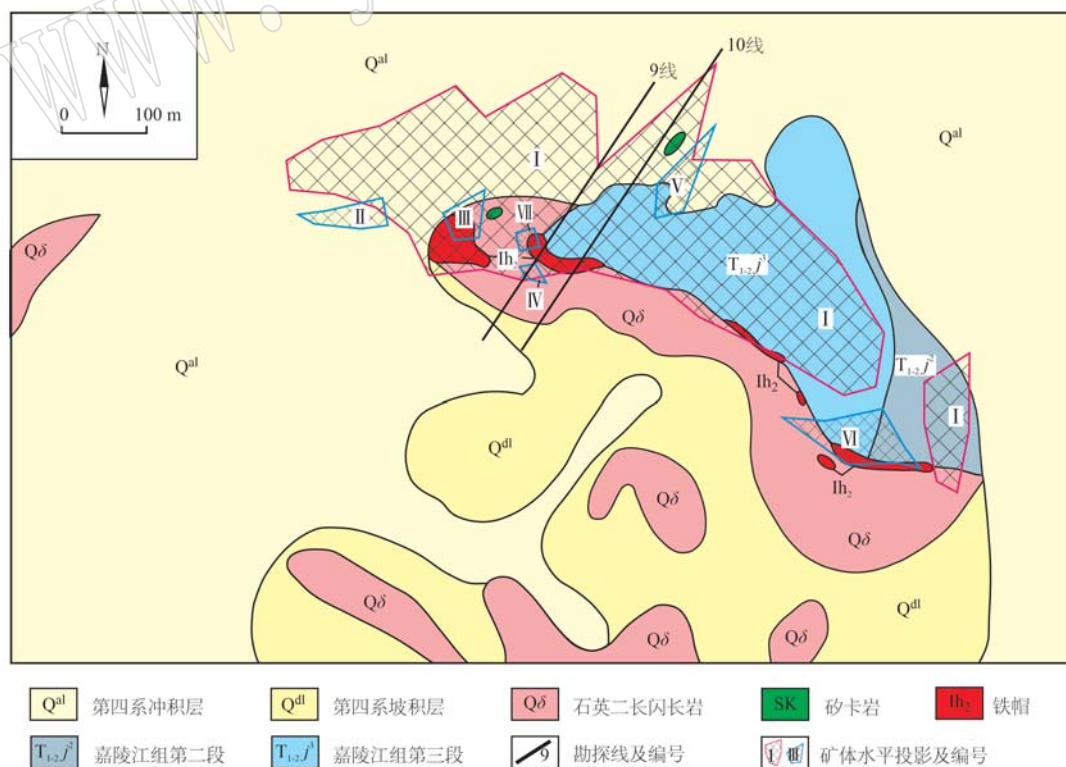


图2 石头咀矿区地质简图

Fig. 2 Simplified geological map of the Shitouzu Cu-Fe ore deposit

位 32.84%), 此外还有伴生金金属量 10.21 t, 伴生银金属量 152 t, 钼金属量 1 214 t(张宗宝, 2011; 秦志军等, 2021)。矿区内共探明 7 个 Cu-Fe 矿体以及 1 个 Mo 矿体, 矿体主要赋存于石英闪长岩与大理

岩接触带, 所有矿体的空间分布、形态和产状严格受接触带及同向断裂控制(图 2、图 3)。其中 I 号矿体为矿区内的主矿体, 占矿区总资源量的 95% 以上(图 3)。

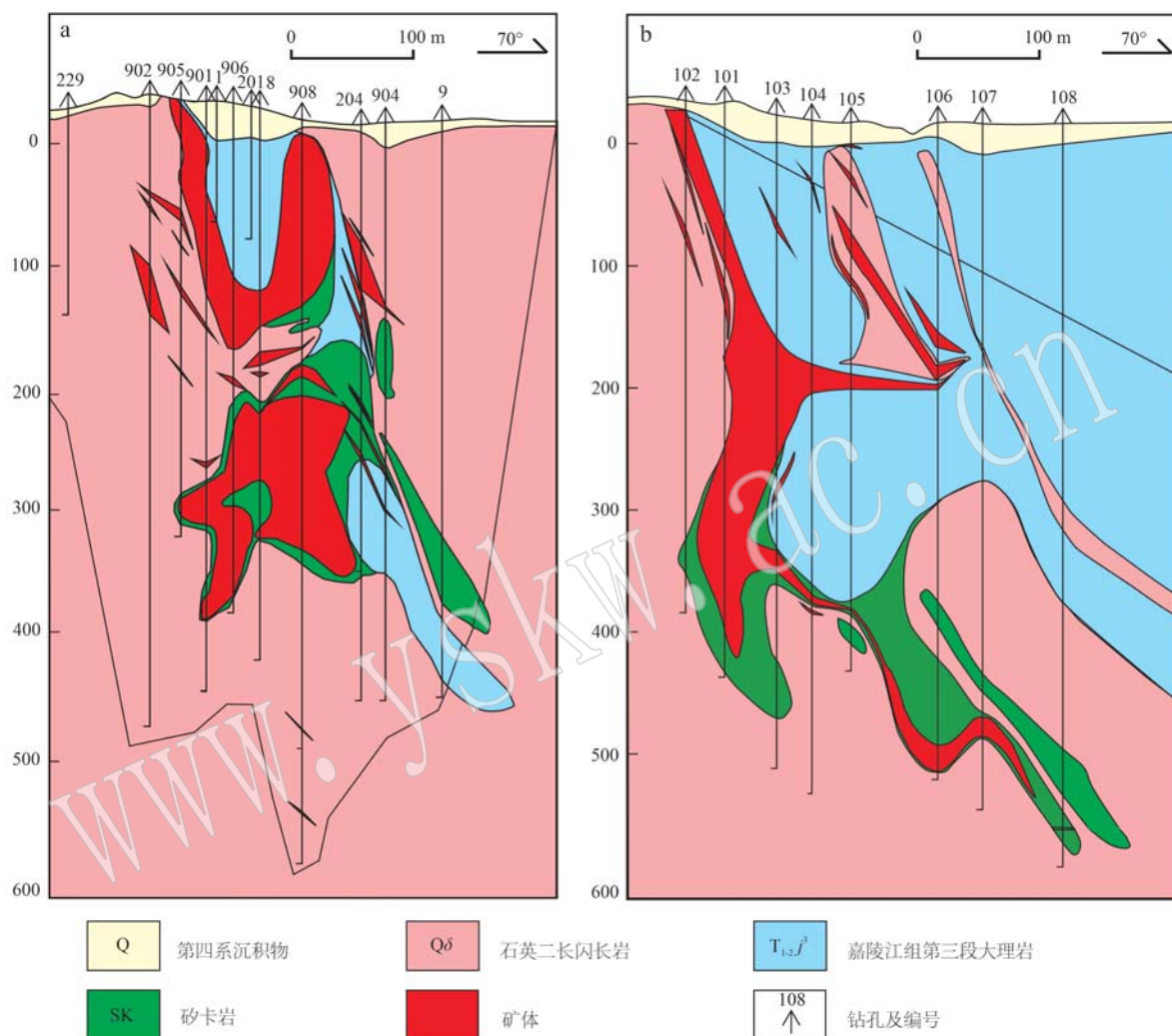


图 3 石头咀矿床 9 线(a)与 10 线(b)剖面图

Fig. 3 Vertical cross section map of line 9 (a) and line 10 (b) of the Shitouzui deposit

石头咀矿区地表全部被第四系所覆盖, 仅东部地表可见部分地层和岩体出露(图 2)。钻孔资料揭露, 矿区深部为三叠系大冶组(T_1d)和嘉陵江组($T_{1.2j}$)。大冶组为一套连续的海相碳酸盐岩地层, 隐伏于第四系沉积盖层或嘉陵江组碳酸盐岩地层之下, 原岩主要为灰岩或白云岩, 已完全变质为大理岩, 总厚度可达 450 m。嘉陵江组为一套连续沉积的滨海相及潟湖相碳酸盐岩, 岩性主要为灰色中厚层状白云岩或白云质大理岩夹微晶大理岩, 与下伏大冶组呈整合接触, 厚度可达 720 m。嘉陵江组的地层

可划分为 3 个岩性段: 嘉陵江组一段($T_{1.2j}^1$)岩性主要为灰色厚层白云石大理岩夹薄层白云岩, 上部发育盐溶角砾岩; 嘉陵江组二段($T_{1.2j}^2$)岩性为灰色中厚层灰质白云石大理岩夹白云质大理岩; 嘉陵江组三段($T_{1.2j}^3$)岩性为灰色中厚层状白云岩夹灰黄色钙质页岩, 顶部发育角砾状灰质白云石大理岩。三叠系嘉陵江组($T_{1.2j}$)是石头咀矿区重要的赋矿地层(图 2、图 3)。区内主要的断裂构造是石头咀-鸡冠咀 NWW 向深断裂, 宽度约 300 ~ 600 m, 深度在 100 m 以上, 走向 NWW 向, 倾向 NNE, 倾角较大, 在

70°左右,局部呈 S 形反转。矿区岩体位于阳新侵入体的西北缘,属于铜绿山岩体的一部分,由于第四系沉积物的覆盖,仅在矿区东部出露。岩性较为单一,主要为石英闪长岩(图 2)。锆石的 U-Pb 定年结果显示铜绿山岩体的侵位年龄约为 141 Ma(张世涛等, 2018)。

石头咀 Cu-Fe 矿床的成矿作用可分为干矽卡岩阶段、湿矽卡岩阶段、氧化物阶段、早期硫化物阶段和晚期硫化物阶段这 5 个阶段(图 4)。干矽卡岩阶段以石榴子石、透辉石等无水硅酸盐矿物的产出为特征。石榴子石呈浅红-红褐色或浅绿-黄绿色,自形-半自形粒状结构,有时可见非均质性。透辉石呈绿色、黄绿色,镜下无色。湿矽卡岩阶段以绿帘石、透闪石、阳起石等含水硅酸盐矿物交代早期矽卡岩

矿物为特征。氧化物阶段以磁铁矿和赤铁矿为主,含有少量斜长石、钾长石和金云母。早期硫化物阶段以大量黄铜矿与斑铜矿为特征,可见较多的黄铁矿,局部发育有辉钼矿、闪锌矿等,非金属矿物主要为石英、方解石以及少量的绿泥石、绢云母、绿帘石。晚期硫化物阶段以方解石-石英脉的广泛发育为特征,发育少量黄铁矿和黄铜矿(图 5)。

3 样品采集和分析方法

3.1 样品采集

石头咀矿床发育 3 种类型的石榴子石,分别为浅绿-黄绿色的石榴子石(Grt1)、红褐色的石榴子石(Grt2)和粉红色-深红色的石榴子石(Grt3)。Grt1

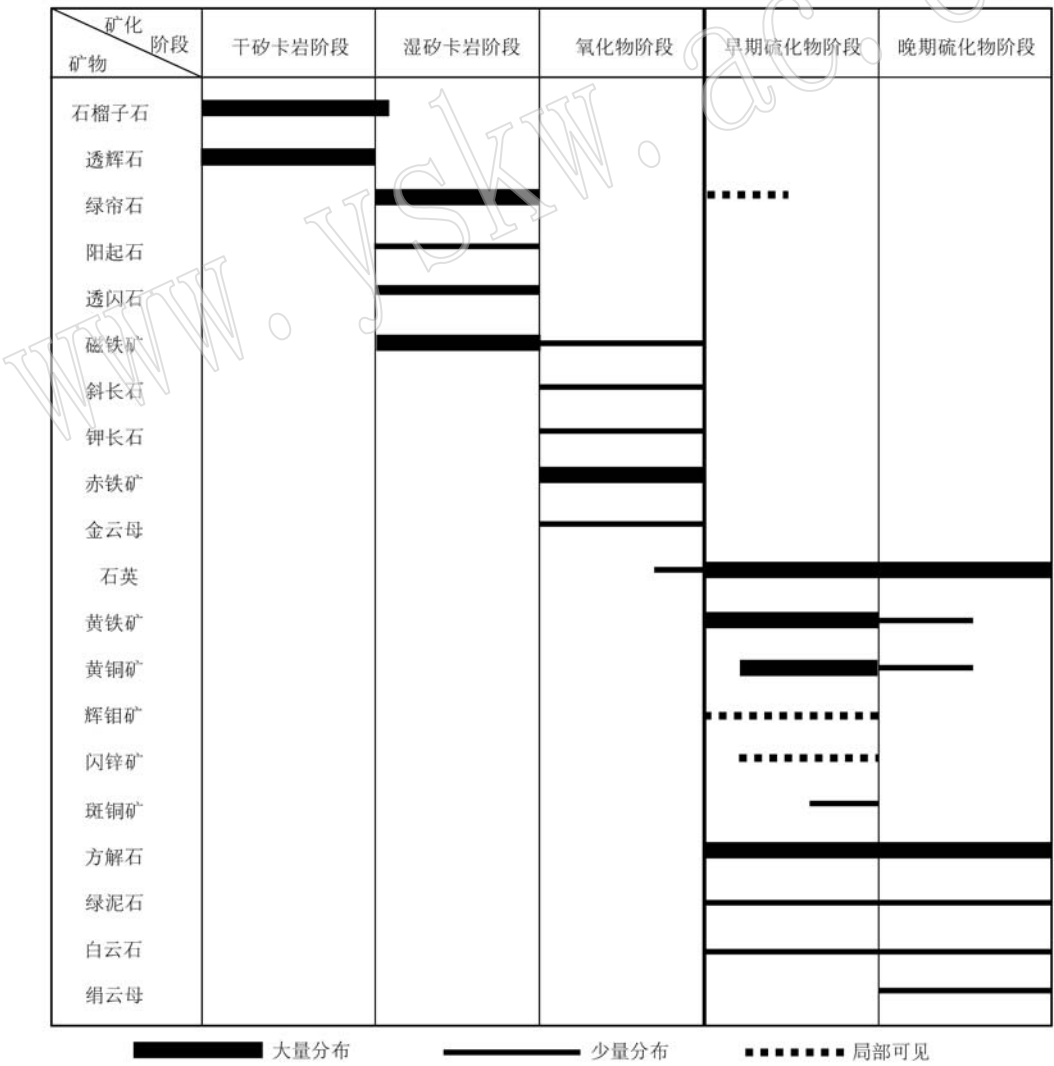


图 4 石头咀矿床矿物生成顺序图
Fig. 4 Paragenetic sequences of minerals from the Shitouzui Cu-Fe deposit

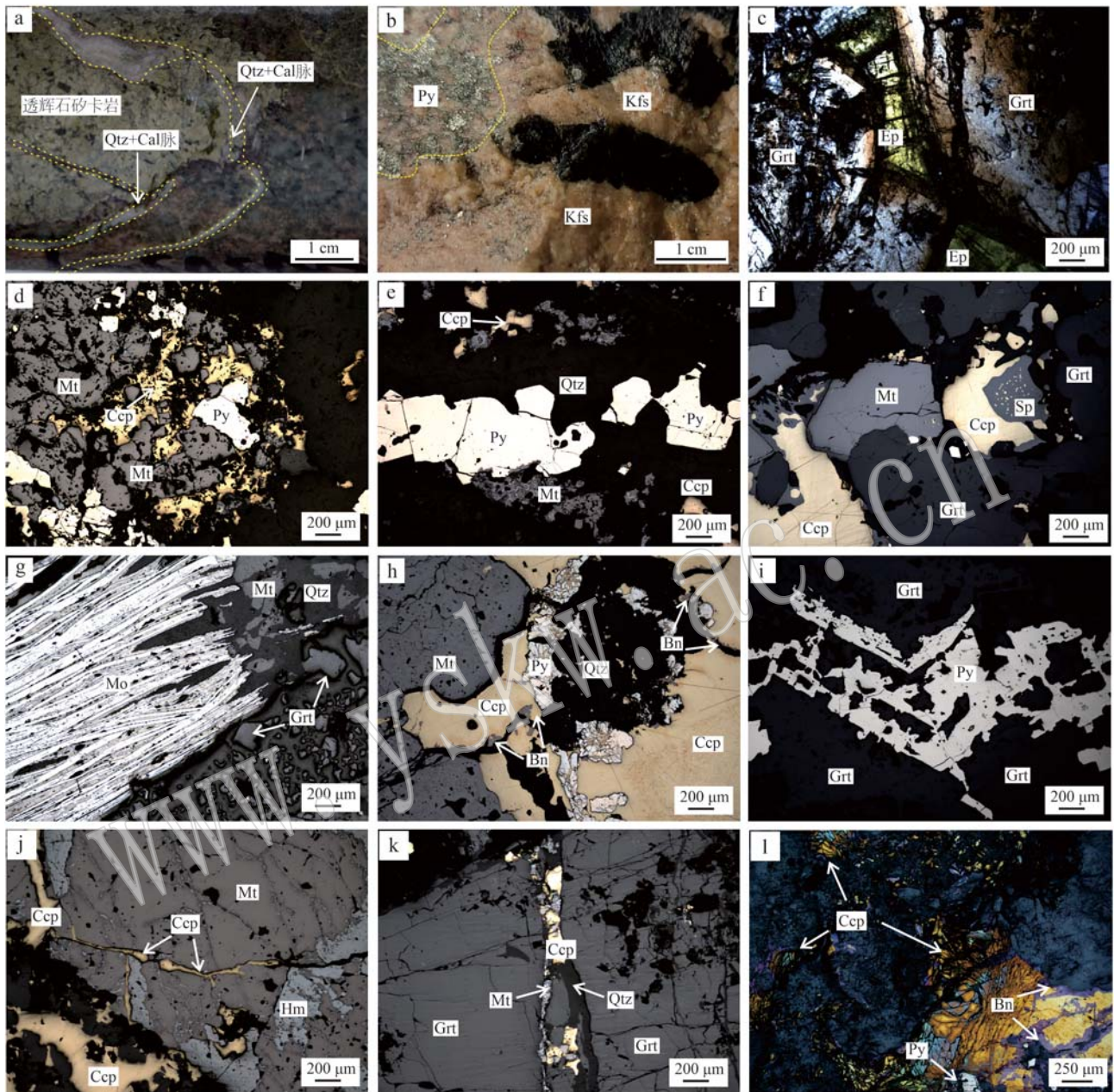


图5 石头咀矿床代表性岩矿石手标本和镜下照片

Fig. 5 Photos of different scales showing the skarn and ore mineral assemblages from the Shitouzui deposit

a—石英-方解石脉穿过透辉石矽卡岩与石英闪长岩；b—钾长石化脉以及裂隙面处的黄铁矿；c—绿帘石填充在石榴子石的间隙；d—半自形的磁铁矿、黄铁矿和他形的黄铜矿；e—石榴子石透辉石矽卡岩中的石英-硫化物脉；f—闪锌矿中含有乳浊状黄铜矿；g—呈鳞片状晶形的辉钼矿；h—网脉状交代黄铁矿的黄铜矿，可见斑铜矿沿边缘交代黄铜矿；i—黄铁矿沿石榴子石结晶方向交代，形成黄铁矿假象；j—呈网状沿边缘或裂隙交代磁铁矿的赤铁矿，以及穿插过赤铁矿交代磁铁矿的黄铜矿；k—石英硫化物脉穿插大颗粒的石榴子石及晶体；l—呈压碎结构的黄铜矿以及沿黄铜矿边缘交代的斑铜矿；Bn—斑铜矿；Cal—方解石；Ccp—黄铜矿；Ep—绿帘石；Grt—石榴子石；Hm—赤铁矿；Kfs—钾长石；Mo—辉钼矿；Mt—磁铁矿；Py—黄铁矿；Qtz—石英；Sp—闪锌矿

a—quartz-calcite vein cutting through diopside skarn and quartz diorite; b—K-feldspar veins and pyrite on the fracture surface; c—epidote filling the gaps between garnet crystals; d—subhedral magnetite, pyrite and anhedral chalcopyrite; e—quartz-sulfide vein in garnet-diopside skarn; f—sphalerite with guttate chalcopyrite; g—flaky molybdenite; h—quartz-pyrite-bornite replacing magnetite and chalcopyrite; i—pyrite replacing along the garnet crystal structure and formed pseudopyrite; j—magnetite replaced by hematite along the margins and interspersed by chalcopyrite veinlets; k—quartz-chalcopyrite-magnetite vein cutting garnet crystal; l—chalcopyrite with a crushed structure and replaced along the edge by bornite; Bn—bornite;

Cal—calcite; Ccp—brass; Ep—epidote; Grt—garnet; Hm—hematite; Kfs—K-feldspar; Mo—molybdenite; Mt—magnetite; Py—pyrite;

Qtz—quartz; Sp—sphalerite

发育于矽卡岩化的大理岩中,常常被后期的石榴子石或其他矽卡岩矿物交代(图 6a)。Grt2 常常以黄绿色的 Grt1 为核继续生长,或沿裂隙、边缘交代早期的 Grt1 形成深色的石榴子石边,在后期往往会被绿

帘石、磁铁矿、石英-硫化物脉等交代(图 6b、6c)。Grt3 以石榴子石脉的形式产出,通常颗粒较大(图 6d)。相较于 Grt1 和 Grt3, Grt2 在矿区最为发育。

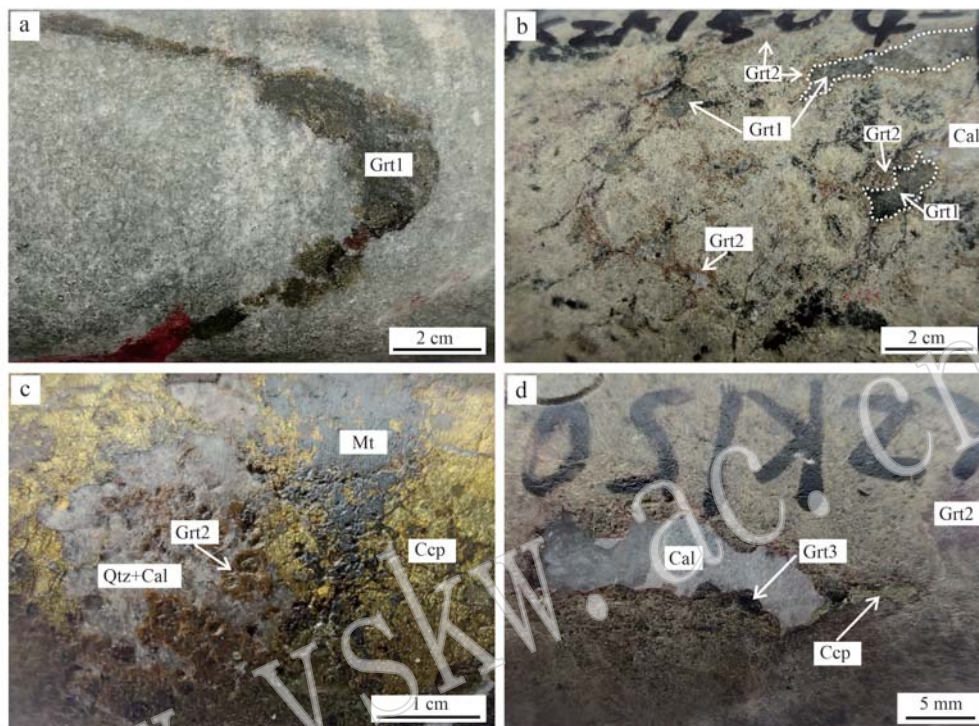


图 6 不同产状的石头咀矿床石榴子石手标本照片

Fig. 6 Hand specimen photos showing different garnet occurrences from the Shitouzui Cu-Fe deposit

a—矽卡岩化大理岩发育深绿色蚀变强烈的石榴子石 (Grt1) 脉; b—透辉石矽卡岩中淡绿色的石榴子石 (Grt1) 边缘发育褐色的石榴子石 (Grt2) 边; c—浸染状矿石中石榴子石 (Grt2) 被后期石英、磁铁矿和硫化物交代; d—透辉石矽卡岩中见方解石晶洞,其晶壁边缘为深色自形的石榴子石 (Grt3); Cal—方解石; Ccp—黄铜矿; Mt—磁铁矿

a—dark green garnet (Grt1) veins developed in marble; b—brown garnet (Grt2) developed around the light green garnet (Grt1) edges; c—garnet (Grt2) in the disseminated ore is replaced by later quartz, magnetite and sulfide; d—calcite crystal caves with dark euhedral garnet (Grt3) margin in garnet skarn; Cal—calcite; Ccp—chalcopryite; Mt—magnetite

由于石头咀矿床中矿体主要发育在外接触带,内接触带的矿化不明显,故所采样品多来自外接触带。本次研究对这些样品进行了薄片磨制与镜下鉴定,进而识别出石榴子石的不同世代。在进行定量分析之前所有的样品均已在光学显微镜与扫描电子显微镜中进行详尽的观察并拍摄对应的图像。

3.2 EMPA 主量元素分析

石榴子石主量元素的测试在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,测试方法见 Yang (2022)。使用的仪器为配备有 4 道波谱仪的 JEOL JXA-8100 电子探针,仪器参数为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,竖斑直径 1 μm , Na、Mg、Si、K、Ca、Fe 和 Al 特征峰的测量时间为 10 s、Cr、

Ti 和 Mn 特征峰的测量时间为 20 s,上下背景的测量时间分别是峰测量时间的一半,数据都经过 ZAF 程序校正。晶体化学计量式与端员组成的算法据 Locock (2008)。

3.3 LA-ICP-MS U-Pb 定年和微量元素分析

微量元素分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,ICP-MS 型号为 Agilent 7900,激光剥蚀系统为 COMPexPro 102 ArF 193 nm 准分子激光器与 MicroLas 光学系统。具体的仪器参数及测试分析的标准流程见 Zong 等 (2017)。束斑直径为 32 μm ,频率为 6 Hz,微量元素标样为 BHVO-2G、BCR-2G 和 BIR-1G。石榴子石 U-Pb 年龄计算采用标准锆石 91500 作为外标进行校正。所用石榴子石标样为 WS20,

其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄为 $1\,158 \pm 7\text{ Ma}$ ($\text{MSWD} = 0.53$, $n = 14$), 符合误差范围 (约 $1\,160\text{ Ma}$; Yang *et al.*, 2018)。单段的分析数据包含 20 s 空白信号和 50 s 样品信号。分析数据处理采用 ICPMSDataCal 软件 (Liu *et al.*, 2010)。

4 分析结果

4.1 石榴子石的岩相学特征

通过岩相学和矿相学观察,基于矿物之间的穿插关系,石头咀矽卡岩 Cu-Fe 矿床中的石榴子石可划分为 Grt1、Grt2 和 Grt3 这 3 个世代 (图 6、图 7)。显微尺度下可见, Grt2 沿 Grt1 核向外生长 (图 7a、7b), Grt3 多呈成脉状沿裂隙或边缘交代早期形成的 Grt2 形成深色的边 (图 7e、7f、7g)。正交偏光下, Grt1 全消光, 环带不发育, 成分和结构较为均一 (图 7a、7b), 部分 Grt1 中可见锥状的压力侵蚀结构 (图 7l)。Grt2 为半自形-自形, 发育明显振荡环带, 后期往往会被绿帘石、磁铁矿、石英-硫化物脉等交代 (图 7b、7c、7e、7f), Grt2 中发育漏斗状结构 (图 7h、7i) 和大量流体包裹体 (图 7j)。Grt3 为自形-半自形, 其中 3 发育少量流体包裹体 (图 7k)。

4.2 主量元素

石头咀矿床石榴子石的主量元素分析数据见表 1。石头咀矿床石榴子石属于钙铝铁榴石 (钙铝榴石-钙铁榴石) 固溶体系列, 端员组分范围为 $\text{Adr}_{61\sim 89}\text{Grs}_{5\sim 36}$, 其他端员组分 ($\text{Pyr} + \text{Alm} + \text{Spe}$) 含量小于 5%, 与世界典型矽卡岩铜矿的石榴子石成分类似 (图 8)。Grt1 ($\text{Adr}_{61\sim 68}\text{Grs}_{28\sim 36}$) 成分均一, 含有较多的 Al。Grt2 ($\text{Adr}_{63\sim 89}\text{Grs}_{7\sim 33}$) 成分变化大, Fe 含量增加。Grt3 ($\text{Adr}_{82\sim 89}\text{Grs}_{5\sim 11}$) 成分均一, 最富 Fe (图 8)。

在单颗粒尺度上, 选取进行主量元素测试的两颗石榴子石都发育环带结构, 在 BSE 照片中, 浅色的区域 FeO^{T} 含量高, 暗色的部分 Al_2O_3 含量高。在同一晶体内部, Al_2O_3 与 FeO^{T} 呈明显的负相关, 且从核部到边部 FeO^{T} 和 Adr 的含量具有上升的趋势。相较于核部和边部, 幔部具有震荡的主量成分变化 (图 9a、9b)。

4.3 微量元素

石头咀矿床的石榴子石微量元素定量分析结果见表 2。总的来说, 石榴子石均具有亏损大离子亲石

元素 (如 Rb、Ba、Sr 和 Cs) 的特点, 这些元素的含量均小于 1×10^{-6} , 部分低于检测限, 远低于球粒陨石 ($\text{Ba} = 7 \times 10^{-6}$, $\text{Sr} = 12 \times 10^{-6}$, Thompson, 1982)。高场强元素 (如 Nb 和 Zr) 则相对富集。

石头咀矿床石榴子石均具有富集 LREE 和亏损 HREE 的稀土元素配分模式, 轻重稀土元素含量分异明显 (图 10)。Grt1 的 ΣREE 为 $94.78 \times 10^{-6} \sim 129.16 \times 10^{-6}$, LREE 为 $89.28 \times 10^{-6} \sim 125.56 \times 10^{-6}$, HREE 为 $3.61 \times 10^{-6} \sim 6.56 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值介于 13.62~34.80 之间, Y/Ho 值为 19.24~30.48, 具有正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 1.56 \sim 2.46$)。Grt2 的 ΣREE 为 $79.42 \times 10^{-6} \sim 189.25 \times 10^{-6}$, LREE 为 $73.43 \times 10^{-6} \sim 156.93 \times 10^{-6}$, HREE 为 $5.99 \times 10^{-6} \sim 32.32 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值介于 2.94~14.27 之间, Y/Ho 值为 22.89~29.42, 具有弱负到正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 0.81 \sim 2.60$)。Grt3 的 ΣREE 为 $114.00 \times 10^{-6} \sim 117.70 \times 10^{-6}$, LREE 为 $96.94 \times 10^{-6} \sim 100.90 \times 10^{-6}$, HREE 为 $16.80 \times 10^{-6} \sim 17.06 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值介于 5.68~6.00 之间, Y/Ho 值为 28.50~32.13, 具有正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 2.13 \sim 2.37$)。

4.4 石榴子石 U-Pb 定年

红褐色的 Grt2 是石头咀矿床最为发育的石榴子石类型, 颗粒较大, 晶形好 (图 6c、7c), U 含量高, 是进行 U-Pb 定年理想的对象, 其形成时间能够指示石头咀矿床的成矿年龄。本次定年选取的 KZK1401、KZK1505-2 和 KZK1505-3 石榴子石均为 Grt2, 由于 Grt2 环带发育, 本次选点按照单个石榴子石颗粒从核部到边部不同部位逐一设点的原则, 共分析了 37 个 U-Pb 同位素测点。除了在测试过程中可能剥蚀到微小包裹体或裂隙导致数据不稳定及获得信号差外, 共获得 35 个有效数据点, 分析结果见表 3。其中 Th 元素含量为 $1.79 \times 10^{-6} \sim 16.37 \times 10^{-6}$, 平均值为 4.14×10^{-6} ; U 元素含量介于 $6.91 \times 10^{-6} \sim 35.88 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 20.91×10^{-6} ; Pb 含量为 $0.16 \times 10^{-6} \sim 2.21 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.63×10^{-6} , $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值变化范围为 0.04~0.60, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 值介于 0.12~5.85 之间, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 值变化范围为 0.02~0.07。在 Tera-Wasserburg 等时线图上, 35 个石榴子石数据点均位于由放射性成因铅和普通铅组成的混合线上 (图 11a), 该混合线的下交点年龄为 $138 \pm 1\text{ Ma}$ ($n = 35$, $\text{MSWD} = 1.4$)。

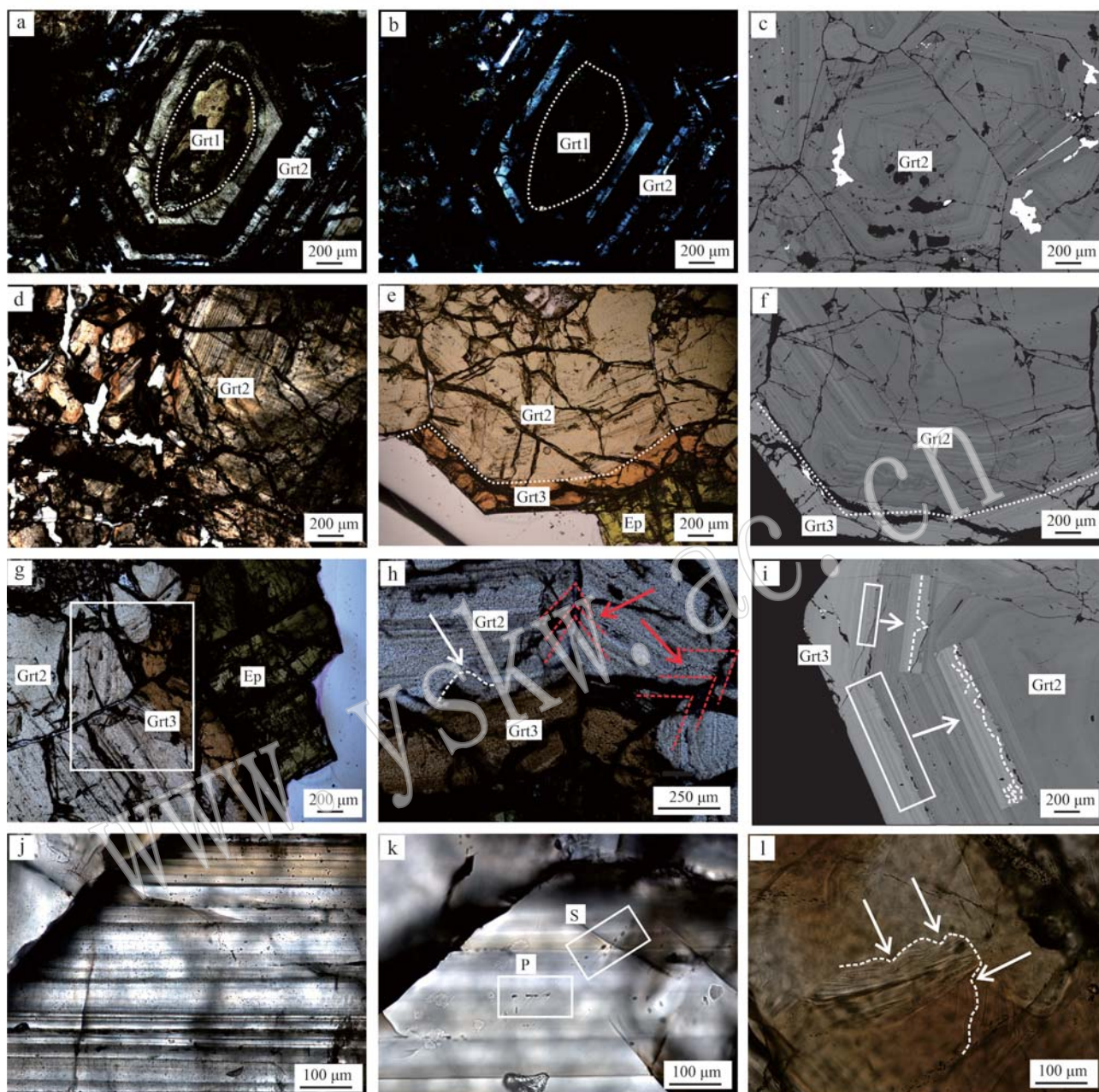


图7 石头咀矿床石榴子石显微照片

Fig. 7 Photomicrographs of the garnets from the Shitouzui Cu-Fe deposit

a—单偏光下发育环带的 Grt2 和被交代的 Grt1 核; b—正交偏光下,核部的 Grt1 全消光,而边部的 Grt2 发育震荡环带; c—BSE 图像中发育震荡环带的 Grt2 被硫化物交代; d—单偏光下,Grt2 的振荡环带; e—Grt2 的边部发育浅褐色石榴子石 (Grt3) 和绿帘石; f—BSE 图像中震荡环带的 Grt2 边部发育 Grt3; g—Grt2 发育与绿帘石接触的深色边 (Grt3); h—图 g 中白色方框的放大,可见振荡环带中发育向核部凹陷的漏斗状结构 (白色箭头) 以及受到裂隙控制的环带变化 (红色箭头); i—BSE 图像下 Grt2 更为典型的漏斗状结构,白色箭头指向局部放大的图像; j—环带发育的 Grt2 中复杂多样的流体包裹体; k—Grt3 中少量的原生与次生流体包裹体; l—Grt1 中锥状的压力侵蚀结构; Ep—绿帘石; P—原生流体包裹体; S—次生流体包裹体

a—zoned Grt2 replaced Grt1 core under plane polarized light; b—completely extinguished Grt1 core and oscillatory Grt2 under cross-polarized light; c—BSE image showing oscillatory Grt2 replaced by sulfide; d—oscillatory Grt2 under plane polarized light; e—Grt2 overgrown by brown edge (Grt3) and epidote; f—BSE image showing Grt3 formed at the edge of Grt2; g—Light brown garnet (Grt3) and epidote formed at the edge of Grt2; h—enlarged photo of the white box in Fig. g, showing the funnel-shaped structure that is concave toward the core in the oscillatory zone of Grt2 (white arrow) and the structure changes controlled by the cracks (red arrow); i—typical funnel-shaped structure of Grt2 under the BSE image, the white arrow points to the locally enlarged image; j—diverse fluid inclusions in the oscillatory Grt2; k—a small amount of primary and secondary fluid inclusions in Grt3; l—conical pressure erosion structure in Grt1; Ep—epidote; P—primary fluid inclusion; S—secondary fluid inclusion

表 1 石头咀 Cu-Fe 矿床石榴子石主量成分测试结果
Table 1 Analytical results of major elements content of garnets from the Shitouzui Cu-Fe deposit

样品号 类型 位置	KZK1409-1										KZK1505-10										$w_B/\%$
	Grt1	Grt1	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt1	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt2	Grt3	Grt3	
	核										边										边
SiO ₂	36.90	36.50	36.40	35.70	36.90	35.90	36.20	36.70	35.90	37.10	36.20	37.00	36.50	37.00	36.50	35.70	35.70	35.70	35.70	36.00	
TiO ₂	0.08	0.21	0.22	0.38	0.17	0.03	0.07	0.30	0.01	0.04	0.04	0.01	0.08	0.08	0.03	0.09	0.24	0.09	0.24	0.03	
Al ₂ O ₃	7.70	6.80	6.50	3.30	7.10	6.20	4.10	6.70	2.50	8.30	4.80	6.70	5.40	7.90	5.10	2.80	4.10	2.80	4.10	2.60	
Cr ₂ O ₃	0.02	-	-	-	-	-	-	0.02	0.01	0.01	-	0.01	0.03	0.02	-	-	0.01	-	0.01	-	
FeO	20.40	21.10	22.00	27.50	21.20	22.30	25.10	21.70	27.70	19.30	24.50	21.60	23.30	20.40	24.30	28.50	26.60	28.50	26.60	28.60	
MnO	0.64	0.53	0.56	1.00	0.79	0.78	0.66	0.69	0.41	0.76	0.66	0.67	0.65	0.65	0.57	0.88	1.01	0.88	1.01	0.78	
MgO	0.05	0.15	0.12	0.10	0.09	0.05	0.05	0.07	0.09	0.11	0.08	0.23	0.07	0.07	0.15	0.05	0.10	0.05	0.10	0.02	
CaO	33.90	34.00	33.90	31.90	33.90	33.80	33.20	33.70	33.50	34.00	33.30	33.90	33.10	33.60	33.20	32.10	32.30	32.10	32.30	32.20	
Na ₂ O	-	0.03	0.02	-	0.04	0.06	-	0.02	0.03	-	-	-	0.04	0.05	0.03	-	0.01	-	0.01	-	
Total	99.60	99.30	99.60	99.90	100.10	99.10	99.40	100.00	100.20	99.60	99.60	100.10	99.20	99.70	99.90	100.10	100.10	100.10	100.10	100.20	
Si	2.95	2.94	2.93	2.92	2.94	2.91	2.95	2.94	2.92	2.96	2.94	2.96	2.96	2.96	2.95	2.91	2.90	2.91	2.90	2.93	
Ti	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	
IV ^{Al}	0.05	0.06	0.07	0.09	0.06	0.10	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05	0.09	0.10	0.09	0.10	0.07	
VI ^{Al}	0.67	0.58	0.54	0.23	0.61	0.50	0.34	0.58	0.16	0.74	0.39	0.59	0.48	0.70	0.43	0.18	0.29	0.18	0.29	0.18	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.05	0.03	0.05	0.03	0.07	
Fe ³⁺	1.36	1.42	1.48	1.81	1.41	1.51	1.70	1.45	1.88	1.29	1.66	1.44	1.55	1.35	1.63	1.90	1.78	1.90	1.78	1.88	
Mn ²⁺	0.04	0.00	0.00	0.07	0.03	0.00	0.05	0.05	0.00	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.06	0.07	0.06	0.07	0.05	
Mn ³⁺	0.00	0.04	0.03	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mg	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	
Ca	2.91	2.93	2.92	2.79	2.90	2.93	2.89	2.89	2.92	2.91	2.89	2.90	2.88	2.88	2.87	2.80	2.81	2.80	2.81	2.81	
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Sps	1.40	0.00	0.00	2.30	0.00	0.00	1.50	1.60	0.00	1.10	0.97	0.48	1.50	1.50	1.30	2.00	2.30	2.00	2.30	1.80	
Pyp	0.18	0.60	0.49	0.39	0.36	0.19	0.21	0.29	0.37	0.45	0.32	0.92	0.29	0.27	0.60	0.19	0.39	0.19	0.39	0.07	
Alm	0.02	0.00	0.00	2.30	0.00	0.00	0.20	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79	0.47	0.38	1.60	0.86	1.60	0.86	2.30	
Grs	32.00	28.30	26.50	6.70	30.20	24.60	15.20	26.80	7.40	35.50	18.20	28.00	21.50	32.50	19.00	5.30	11.00	5.30	11.00	5.00	
Adr	64.50	68.70	70.10	85.10	65.90	72.00	81.10	68.60	89.40	61.30	78.00	68.60	74.10	63.10	76.60	87.80	81.70	87.80	81.70	88.60	

-表示未达检测限。

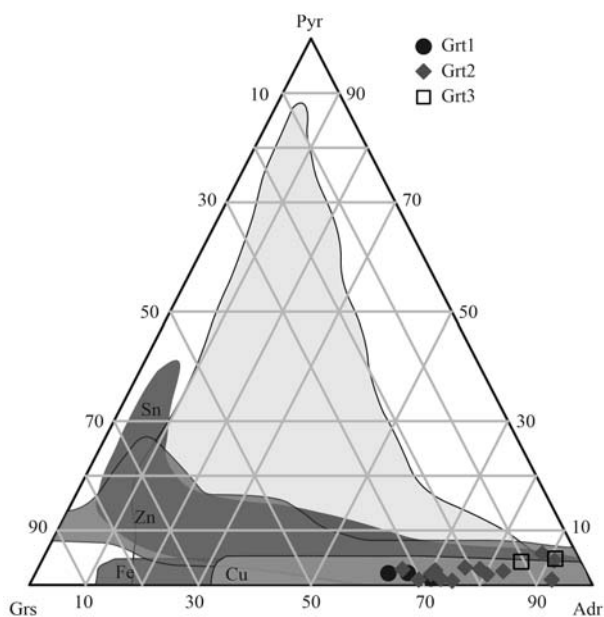


图8 石头咀矿床石榴子石成分端员图(底图据 Meinert *et al.*, 2005)

Fig. 8 Ternary classification diagram of garnet in the Shitouzui Cu-Fe deposit

Adr—钙铁榴石; Grs—钙铝榴石; Pyr—镁铝榴石
Adr—andradite; Grs—grossular; Pyr—pyrope

5 讨论

5.1 石榴子石中U的替换形式

石榴子石中高U含量和低的普通Pb含量是进行U-Pb定年的必要条件(Deng *et al.*, 2017)。U元素的赋存状态会影响U-Pb定年结果的准确性(Duan *et al.*, 2020)。目前研究认为石榴子石中的U主要有3种赋存状态: ①以类质同象形式存在于矿物晶格中; ②晶体生长过程中吸附在晶体表面; ③以含U包裹体的形式存在(王潇逸等, 2022)。本次研究用于U-Pb定年的石榴子石为详细挑选的不含包裹体的颗粒,在BSE图像上,只能观察到一些后期的裂缝,并未发现含U包裹体(图7)。石榴子石的U含量主要介于 6.91×10^{-6} ~ 35.88×10^{-6} 之间(平均值为 20.91×10^{-6} ,表3)。在U-Pb定年数据谱线图上, ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{238}U 等元素在采集区信号平稳(图11b),说明并未剥蚀到含U包裹体,故可排除含U包裹体对定年结果的影响。在晶体表面吸附作用下,通常会导致石榴子石中的

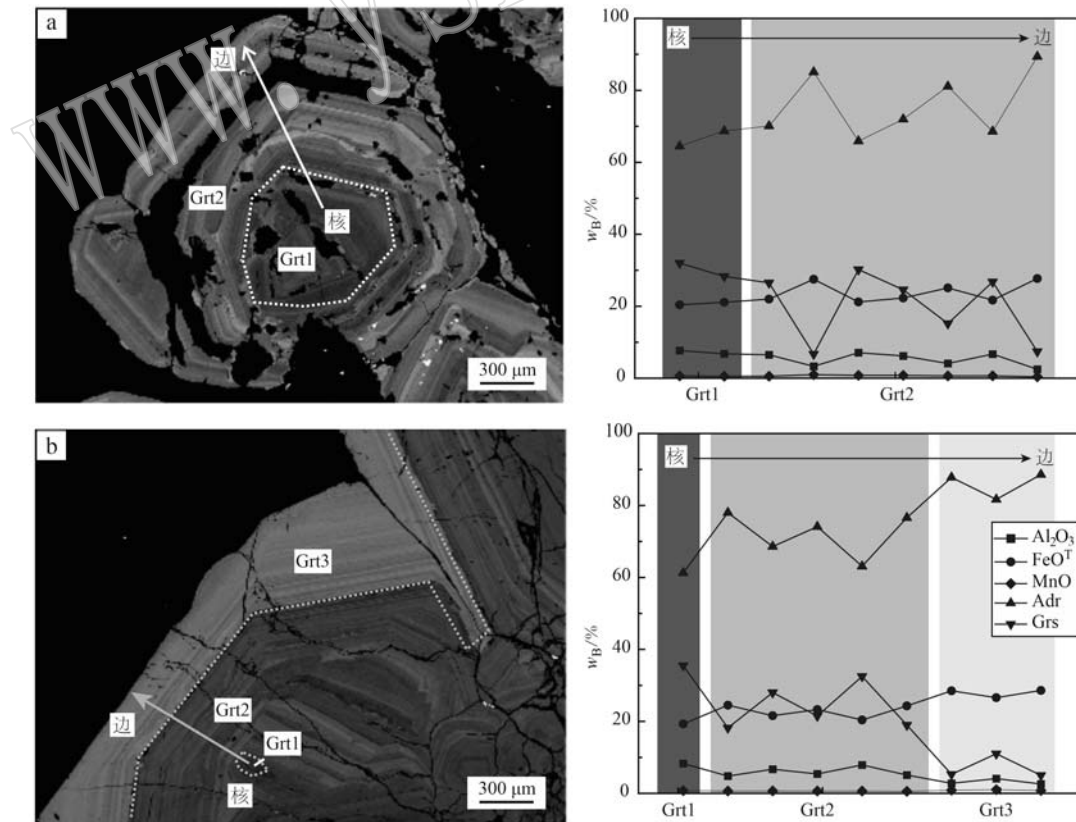


图9 石头咀矿床环带石榴子石 KZK1401-9(a) 和 KZK1505-10(b) 主量成分变化示意图

Fig. 9 Major composition variation of zoned garnet KZK1401-9 (a) and KZK1505-10 (b) in the Shitouzui Cu-Fe deposit

表 2 石头咀 Cu-Fe 矿床石榴子石原位 LA-ICP-MS 微量元素分析结果

Table 2 LA-ICP-MS analytical results of trace elements concentration of garnet from the Shitouzui Cu-Fe deposit

类型 样品号	Grt1			Grt2						Grt3	
	KZK1401 -9	KZK1401 -9	KZK1505 -10	KZK1401 -9	KZK1401 -9	KZK1401 -9	KZK1505 -10	KZK1505 -10	KZK1505 -10	KZK1505 -10	KZK1505 -10
Li	0.00	0.00	0.00	0.33	0.11	0.22	0.27	0.07	0.15	0.27	0.25
Be	0.00	0.10	0.00	0.11	0.00	0.05	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
B	3.42	4.28	2.65	5.21	5.23	3.90	2.32	4.56	3.04	5.58	5.00
Sc	0.80	2.82	0.26	0.88	1.94	0.73	0.48	0.56	1.34	1.52	1.54
V	57.26	52.47	58.30	527.50	602.60	328.50	74.59	64.02	35.98	199.74	201.22
Cr	2.20	9.59	0.62	2.22	5.69	0.00	0.59	0.94	0.91	0.00	0.00
Co	0.52	0.48	0.89	0.88	0.81	0.74	0.54	0.71	0.61	0.91	0.83
Ni	0.00	0.00	0.56	0.13	0.82	0.39	0.00	0.92	0.14	0.05	0.06
Cu	0.20	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.04	0.00	0.00
Zn	3.15	2.46	3.46	1.37	3.91	4.15	1.77	3.32	1.20	2.62	2.70
Ga	30.20	18.25	15.91	34.93	30.79	34.01	19.20	18.35	7.34	15.11	15.63
Rb	0.00	0.00	0.14	0.01	0.03	0.00	0.23	0.05	0.00	0.00	0.00
Sr	0.31	0.18	0.19	0.25	0.15	0.19	0.15	0.17	0.21	0.13	0.14
Y	1.67	4.15	4.31	23.07	32.50	15.78	7.20	4.83	8.47	16.54	17.10
Zr	9.10	46.50	8.50	20.77	41.20	11.17	8.08	21.78	43.29	83.63	80.40
Nb	44.58	4.43	36.18	2.55	0.97	6.08	9.41	2.24	4.16	2.21	1.97
Mo	0.07	0.14	0.18	0.00	0.03	0.07	0.21	0.07	0.00	0.14	0.05
Ag	0.00	0.01	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01
Cd	0.04	0.15	0.16	0.11	0.00	0.00	0.09	0.17	0.00	0.11	0.12
Sn	29.85	23.45	30.05	33.40	23.18	41.89	63.28	19.96	52.58	90.95	92.40
Sb	0.08	0.04	0.00	0.00	0.01	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00
Cs	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.00	0.05	0.00
Ba	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.16	0.05	0.03
La	2.68	4.96	2.11	2.05	1.32	2.38	2.63	1.40	2.57	1.36	1.50
Ce	28.49	43.89	26.88	25.57	20.11	30.05	40.04	18.88	27.93	18.50	18.27
Pr	7.13	10.91	7.31	9.11	6.50	9.29	12.10	5.52	7.32	6.95	7.37
Nd	40.56	56.98	42.23	81.64	45.21	70.11	72.32	35.51	40.34	53.07	49.81
Sm	8.58	5.58	7.53	31.04	13.53	22.96	12.15	9.00	5.89	13.18	12.41
Eu	3.26	3.24	3.22	7.53	3.64	5.87	6.72	3.12	4.25	7.83	7.58
Gd	3.27	1.84	3.88	19.82	13.20	20.44	6.69	3.56	3.68	8.35	7.73
Tb	0.15	0.24	0.41	1.91	1.45	1.92	0.56	0.35	0.39	0.85	0.92
Dy	0.42	0.73	1.32	6.18	8.25	6.58	1.98	1.04	1.87	4.07	4.46
Ho	0.07	0.14	0.22	0.84	1.26	0.64	0.24	0.21	0.34	0.51	0.60
Er	0.08	0.32	0.40	1.92	3.36	0.97	0.38	0.43	0.74	1.56	1.81
Tm	0.01	0.02	0.03	0.24	0.34	0.10	0.04	0.06	0.13	0.16	0.17
Yb	0.08	0.29	0.27	1.22	2.55	0.37	0.29	0.30	0.49	1.17	1.22
Lu	0.01	0.03	0.02	0.18	0.32	0.03	0.03	0.04	0.07	0.13	0.15
Hf	0.12	0.74	0.22	0.24	1.05	0.16	0.07	0.35	0.86	1.70	1.89
Ta	0.07	0.56	0.47	0.42	0.15	0.44	0.20	0.40	0.27	0.37	0.41
W	0.07	0.03	0.33	0.11	0.06	0.02	0.04	0.15	0.00	0.02	0.01
Hg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.07	0.07	0.01	0.02	0.07	0.08	0.02	0.03	0.06	0.04
Bi	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.08	0.04
Th	1.50	3.53	2.67	0.15	0.83	1.05	1.61	0.89	2.77	1.80	1.74
U	2.49	4.56	7.73	4.43	2.15	2.58	11.42	5.24	15.50	9.81	10.50
LREE	90.70	125.56	89.28	156.93	90.31	140.67	145.96	73.43	88.30	100.90	96.94
HREE	4.08	3.61	6.56	32.32	30.73	31.05	10.23	5.99	7.70	16.80	17.06
ΣREE	94.78	129.16	95.83	189.25	121.04	171.71	156.19	79.42	96.00	117.70	114.00
LREE/HREE	22.21	34.80	13.62	4.86	2.94	4.53	14.27	12.25	11.46	6.00	5.68
δEu	1.56	2.46	1.63	0.87	0.82	0.81	2.07	1.41	2.60	2.13	2.37
δCe	1.08	1.06	1.02	0.80	0.89	0.91	0.94	0.96	1.04	0.77	1.35
Y/Ho	25.36	30.48	19.24	27.49	25.78	24.52	29.42	22.89	25.26	32.13	28.50

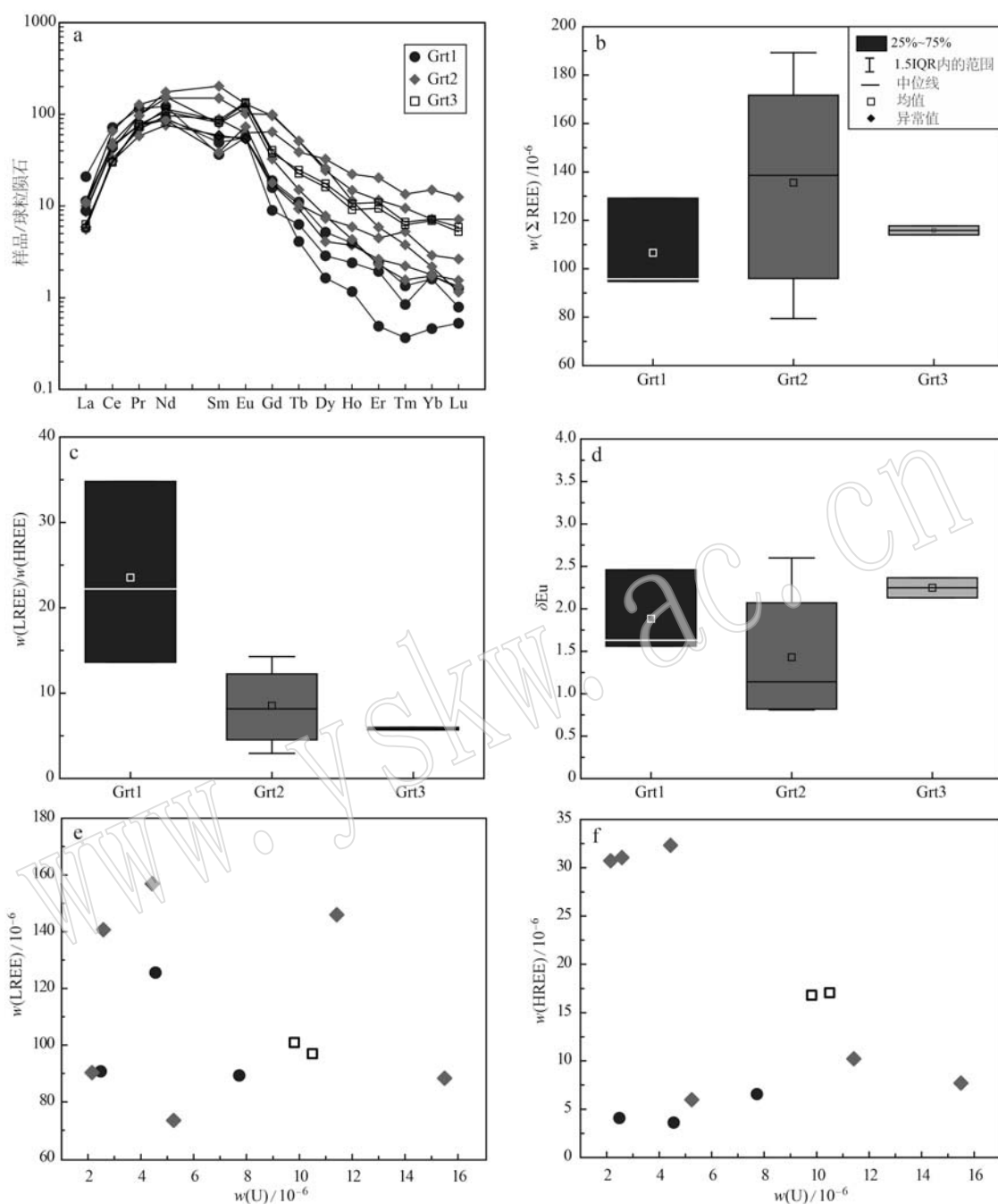


图 10 石头咀矿床石榴子石稀土元素图解(球粒陨石数值来自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 10 Diagrams showing characteristics of REE of garnets the Shitouzui deposit (chondrite data from Sun and McDonough, 1989)

U 与 LREE 和 HREE 含量呈正相关关系 (Jamtveit and Hervig, 1994; Smith *et al.*, 2004),但在石头咀石榴子石中,U 与 LREE 和 HREE 含量没有明显的相关性(图 10e、10f),说明石榴子石中的 U 不是以晶体表面吸附状态赋存,对定年结果的影响可忽略不计。石头咀矿床石榴子石中 U 可能与 REE(特别是

替代八面体配位上离子半径相近的元素)耦合替换进入热液石榴子石晶格,反应式为 $[U^{4+}]^{\text{VI}} + 2[Fe^{3+}, Al^{3+}]^{\text{IV}} = [Ca^{2+}]^{\text{VI}} + 2[Si^{4+}]^{\text{IV}}$ (Smith *et al.*, 2004; Gasper *et al.*, 2008; Deng *et al.*, 2017)。因此,本次 U-Pb 定年结果 138 ± 1 Ma(图 11)能很好地代表石榴子石的形成时间。

表 3 石头咀 Cu-Fe 矿床石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 定年结果
Table 3 LA-ICP-MS U-Pb isotope data of garnets from the Shitouzui Cu-Fe deposit

样品号	点号	$w_B/10^{-6}$			Th/U	同位素比值					
		Th	U	Pb		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	2σ
KZK1401	STZ-2	2.19	6.91	0.16	0.32	0.036 7	0.017 0	0.123 8	0.050 3	0.021 8	0.001 6
KZK1401	STZ-3	3.93	9.59	0.25	0.41	0.066 3	0.015 5	0.204 6	0.048 2	0.022 6	0.001 1
KZK1401	STZ-4	6.82	16.84	0.49	0.41	0.069 7	0.012 5	0.223 0	0.040 7	0.023 3	0.000 7
KZK1401	STZ-5	3.97	14.57	0.51	0.27	0.127 1	0.025 1	0.461 0	0.102 0	0.025 3	0.001 2
KZK1401	STZ-6	4.38	14.12	0.54	0.31	0.161 5	0.028 8	0.610 2	0.152 8	0.025 7	0.001 7
KZK1401	STZ-7	2.42	17.63	1.32	0.14	0.346 5	0.055 4	1.854 6	0.534 6	0.034 7	0.004 0
KZK1401	STZ-8	5.80	14.61	0.39	0.40	0.058 3	0.012 0	0.174 4	0.035 4	0.022 1	0.000 8
KZK1401	STZ-9	1.79	15.12	1.13	0.12	0.301 5	0.061 3	1.977 6	0.907 1	0.036 7	0.006 8
KZK1401	STZ-10	1.97	10.79	2.21	0.18	0.599 9	0.038 0	5.846 7	0.973 4	0.069 0	0.008 6
KZK1401	STZ-11	3.58	10.97	0.29	0.33	0.074 6	0.015 7	0.228 8	0.044 9	0.023 0	0.001 2
KZK1401	STZ-12	3.49	10.99	0.28	0.32	0.063 9	0.014 7	0.184 5	0.042 6	0.022 1	0.001 2
KZK1401	STZ-13	16.37	18.48	0.56	0.89	0.073 1	0.014 6	0.239 6	0.059 5	0.022 3	0.001 0
KZK1401	STZ-14	2.50	19.28	0.43	0.13	0.042 4	0.009 9	0.122 4	0.028 2	0.021 3	0.000 9
KZK1401	STZ-15	3.60	24.11	0.55	0.15	0.056 2	0.009 9	0.161 6	0.026 8	0.021 6	0.000 9
KZK1505-2	STZ-16	3.81	24.32	0.56	0.16	0.044 5	0.008 5	0.131 1	0.024 1	0.021 7	0.000 8
KZK1505-2	STZ-17	5.11	29.64	0.70	0.17	0.052 8	0.008 4	0.160 1	0.026 1	0.021 6	0.000 8
KZK1505-2	STZ-18	4.08	28.30	0.96	0.14	0.139 8	0.022 4	0.482 7	0.082 2	0.024 4	0.001 0
KZK1505-2	STZ-19	6.11	34.97	0.79	0.17	0.050 8	0.007 6	0.148 4	0.023 4	0.021 0	0.000 6
KZK1505-2	STZ-20	5.71	35.88	0.82	0.16	0.042 9	0.005 7	0.129 0	0.017 4	0.021 4	0.000 6
KZK1505-2	STZ-21	4.86	20.09	0.48	0.24	0.054 4	0.010 6	0.153 6	0.029 3	0.021 3	0.000 9
KZK1505-2	STZ-22	2.71	11.21	0.26	0.24	0.040 7	0.011 9	0.118 3	0.034 5	0.021 6	0.001 1
KZK1505-2	STZ-23	2.16	18.77	0.55	0.11	0.094 7	0.015 8	0.314 8	0.054 9	0.024 1	0.001 0
KZK1505-2	STZ-24	2.38	16.56	0.47	0.14	0.092 9	0.016 8	0.290 4	0.058 2	0.023 0	0.001 4
KZK1505-2	STZ-25	2.86	21.20	0.48	0.13	0.054 4	0.009 3	0.158 4	0.026 5	0.021 1	0.000 7
KZK1505-2	STZ-27	4.34	25.73	0.63	0.17	0.046 6	0.006 3	0.144 1	0.019 2	0.022 7	0.000 7
KZK1505-3	STZ-28	3.94	28.47	0.65	0.14	0.048 1	0.009 5	0.144 4	0.027 8	0.022 2	0.000 8
KZK1505-3	STZ-29	3.79	28.71	0.67	0.13	0.055 3	0.008 4	0.164 3	0.024 2	0.022 0	0.000 7
KZK1505-3	STZ-30	2.12	21.44	0.50	0.10	0.051 2	0.010 4	0.151 6	0.031 2	0.022 2	0.000 8
KZK1505-3	STZ-31	3.12	27.69	0.69	0.11	0.056 2	0.009 5	0.172 0	0.026 7	0.022 7	0.000 8
KZK1505-3	STZ-32	2.42	16.92	0.42	0.14	0.050 6	0.011 6	0.154 5	0.033 0	0.023 3	0.001 1
KZK1505-3	STZ-33	3.94	27.39	0.66	0.14	0.047 9	0.007 5	0.150 4	0.023 6	0.023 0	0.000 8
KZK1505-3	STZ-34	3.82	27.31	0.64	0.14	0.045 9	0.007 4	0.137 2	0.021 9	0.022 0	0.000 6
KZK1505-3	STZ-35	4.43	30.25	0.71	0.15	0.046 7	0.006 1	0.142 3	0.019 0	0.022 2	0.000 7
KZK1505-3	STZ-36	5.08	27.81	0.63	0.18	0.049 7	0.007 3	0.147 6	0.021 9	0.021 8	0.000 8
KZK1505-3	STZ-37	5.30	25.27	0.60	0.21	0.047 3	0.008 3	0.140 9	0.023 9	0.022 1	0.000 8

5.2 石榴子石微量元素对成矿环境的指示

5.2.1 pH 值

Bau(1991)研究表明,在水岩相互作用过程中 pH 值可以显著影响矽卡岩热液中的稀土元素分馏。在接近中性的 pH 值(6~7)下,流体具有相对富集 HREE 和亏损 LREE 的 REE 配分模式,并伴有负的或没有 Eu 异常($\delta\text{Eu}<1$)。在弱酸性条件下($\text{pH}<6\sim7$),热液流体的稀土元素配分特征是 LREE 相对富集、HREE 亏损和正 Eu 异常($\delta\text{Eu}>1$)。石头咀铜矿中的石榴子石整体上均具有富集 LREE 和亏损 HREE 的特征(图 10a),指示了弱酸性的流体环境。

此外,石头咀矿床石榴子石具有正 Eu 异常($\delta\text{Eu}=0.81\sim2.60$,平均值 1.70)(图 10d)。在弱酸性条件下, Eu 的配分模式受到如 Cl^- 的控制(Bau, 1991), Cl^- 可以 EuCl^- 络合物的形式提高可溶性 Eu^{2+} 的稳定性,并产生明显的正 Eu 异常(Mayanovic *et al.*, 2007; Gaspar *et al.*, 2008)。因此,石头咀铜矿中石榴子石中 Eu 的正异常指示了成矿流体中 Cl 的富集,Cl 络合物被认为是矽卡岩矿床中金属离子在岩浆-热液体系中迁移的重要载体,为矿质的沉淀奠定了基础(Baker *et al.*, 2004; Zhong *et al.*, 2015, 2018)。

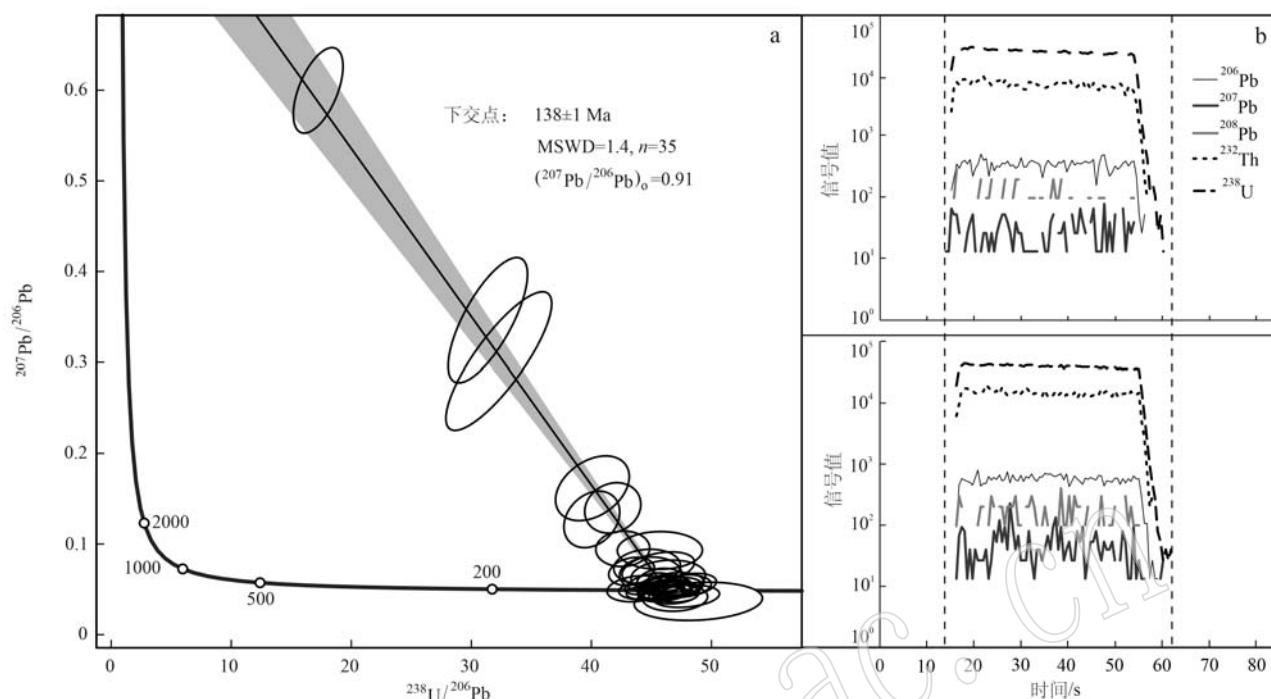


图 11 石头咀矿床石榴子石 U-Pb 定年结果(a) 及 U-Pb 定年数据谱线图(b)

Fig. 11 Tera-Wasserberg concordia diagrams (a) and signal spectrum diagram (b) for garnet from the Shitouzui deposit

5.2.2 f_{O_2} 值

前人研究显示,石榴子石中变价元素 Sn 的含量可以起到指示氧逸度变化的作用。相较于 Sn^{2+} , Sn^{4+} 更容易替代六配位的 Fe^{3+} 进入晶格,反应式为 $3 \text{Sn}^{4+}(\text{oct}) + \square(\text{oct}) = 4 \text{Fe}^{3+}(\text{oct})$ (Zhou *et al.*, 2017)。石头咀矿床的 Grt1 至 Grt2 到 Grt3 中 Sn 的含量具有显著上升的趋势,指示了成矿流体氧逸度的升高(图 12a)。这与宏观上 Grt1 至 Grt3 钙铁榴石成分不断增加的事实相吻合(图 8)。前人曾对钙铁-钙铝系列的石榴子石做过大量的实验与统计分析,结果表明钙铁榴石相比钙铝榴石代表着更为氧化的环境,这是由于钙铁榴石的结晶需要大量的 Fe^{3+} 替代 Al^{3+} 进入到石榴子石中,而高含量的 Fe^{3+} 通常代表着较高的氧逸度(图 12b; 梁祥济, 1994)。因此,在石头咀矿床石榴子石的演化中,成矿流体发生了从相对还原到氧化的转变,晚矽卡岩阶段具有较高的氧逸度。

5.2.3 水岩反应

石头咀矿床中从 Grt1、Grt2 到 Grt3 的稀土元素总量具有先升高后降低的趋势(图 10b)。前人研究显示,由于流体中稀土元素含量极低,在热液蚀变过

程中全岩的稀土元素配分模式通常不会发生显著变化,只有长时间的流体停留或高水/岩比(>102)才能显著改变岩石的稀土元素含量,例如渗透交代作用(Michard, 1989; Bau, 1991; Xiao *et al.*, 2018)。Grt1 呈脉状产出,成分较为均一且环带不发育,显示了扩散交代作用的成因。在流体出溶初始阶段,围岩裂隙不发育,水岩相互作用弱,导致了 Grt1 较低的稀土元素含量。Grt1 中锥状的压力侵蚀结构也暗示了晶体生长过程中流体压力的变化产生的诱导作用(图 7l),代表着较慢的晶体生长速度(Ciobanu and Cook, 2004; Gaspar *et al.*, 2008; Zhai *et al.*, 2014)。Grt2 在矿区大量发育且稀土元素含量高,Gr2 石榴子石环带发育的高熔融熔的漏斗状结构(图 7h、7i)和较高的包裹体密度(图 7j)代表了更快的生长晶体速度和更为动荡的流体环境(Jamtveit and Andersen, 1992; Gaspar *et al.*, 2008),指示了水岩相互作用强的渗透交代的过程。Grt3 环带不发育且仅发育少量包裹体(图 7k),反映了在近封闭体系和低水岩比条件下残余流体中矿物的持续结晶致使石榴子石稀土元素含量的降低。因此,结合石榴子石的产状和稀土元素特征,在石头咀矿床石榴子石形成过程中水岩反应强度具有先增加后降低的特点。

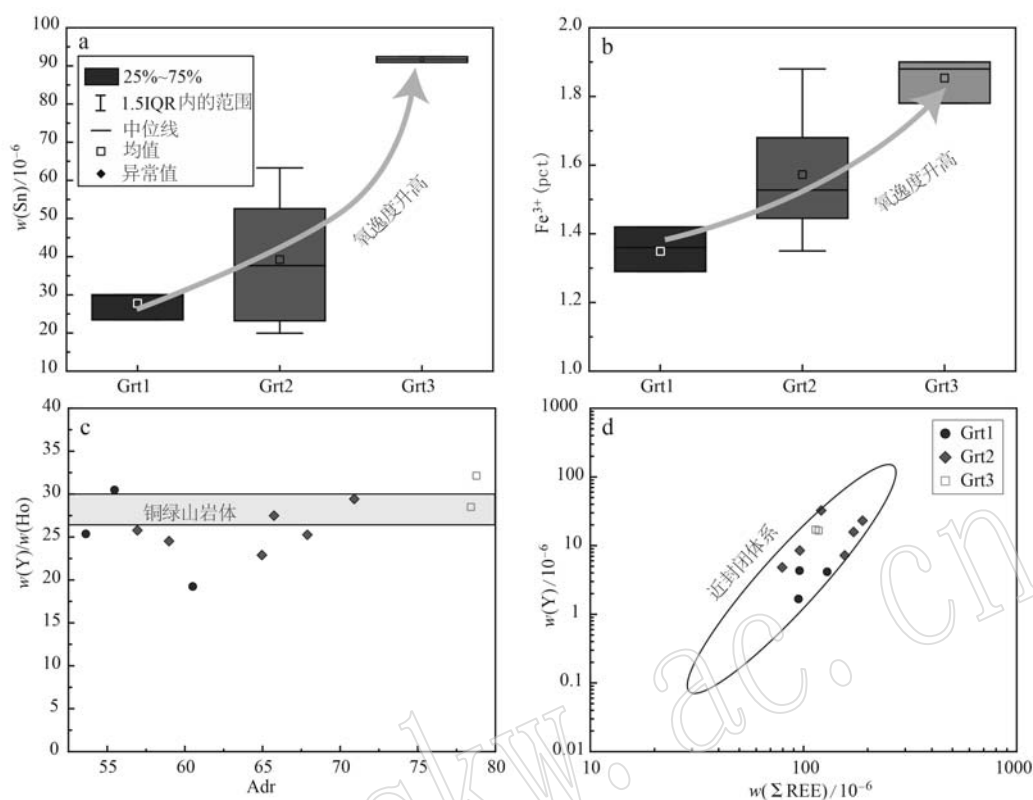


图 12 石榴子石微量元素对成矿环境的指示

Fig. 12 The indication of trace elements of garnet on mineralization environment

5.2.4 成矿流体来源

因为 Y (1.019 Å) 和 Ho (1.072 Å) 具有相同的离子电价和近乎相同的离子半径, 常常表现出最为类似的地球化学性质, 且在岩浆热液演化过程中不受分离结晶和氧化还原条件的制约, Y 与 Ho 都很难产生分异, 因此 Y/Ho 值被广泛视作示踪流体演化过程的重要参数之一 (Bau and Dulski, 1996)。石头咀矿床 3 个世代的石榴子石表现出相似的 Y/Ho 值 (Grt1: 19.24 ~ 30.48, 平均 25.03; Grt2: 22.89 ~ 29.42, 平均 25.90; Grt3: 28.50 ~ 32.13, 平均 30.31; 图 12c), 与成矿相关的铜绿山石英闪长岩的 Y/Ho 值 (27.09 ~ 30, 均值 28.55; 王彦博, 2012) 和球粒陨石的 Y/Ho 值 (27.74, Sun and McDonough, 1989) 相似, Y 与 ΣREE 之间的正相关性 (图 12d) 表明石头咀矿床石榴子石在近封闭体系下形成。因此, 石头咀矿床 3 个世代石榴子石均来源于岩浆流体。

5.3 与区域成矿事件的耦合

本次石榴子石 U-Pb 定年获得的石头咀矽卡岩 Cu-Fe 矿床的成矿年龄为 138 ± 1 Ma (图 11a), 与铜绿山岩体的石英闪长岩的成岩年龄 (140 ± 2 Ma; Xie

et al., 2011) 在误差范围内一致, 且石头咀矽卡岩 Cu-Fe 矿化在空间上与石英二长斑岩密切相关 (图 2), 指示石头咀矿床是一个与铜绿山岩体有成因联系的典型的矽卡岩型矿床。此外, 前人的年代学研究显示, 鄂东南地区的岩浆活动可分为 152 ~ 134 Ma 和 134 ~ 127 Ma 两期, 早期以辉长岩-闪长岩-花岗闪长岩-石英闪长岩-花岗闪长斑岩为主, 晚期为花岗岩和火山岩 (Li *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2011; 李瑞玲等, 2012; 张世涛等, 2018), 区域内 (斑岩)-矽卡岩矿床的形成时代集中于 143 ~ 135 Ma (Li *et al.*, 2010, 2014; Xie *et al.*, 2011; Deng *et al.*, 2015), 说明石头咀 Cu-Fe 矿床与区域上其他的 (斑岩)-矽卡岩型 Cu-Fe-Au-Mo 多金属矿床一样, 同属燕山早期 (152 ~ 134 Ma) 的岩浆活动在鄂东南地区的矿化响应。

在石头咀矿床形成过程中, 燕山早期 (约 140 Ma), 来自富集地幔的基性岩浆在上升侵位的过程中先后经历了分离结晶和地壳混染作用, 演化为与石头咀矿床成矿相关的铜绿山石英二长斑岩 (王彦博, 2012)。铜绿山岩体侵位至嘉陵江组碳酸盐岩地层中, 在岩浆热液出溶早期, 只有少部分流体出

溶,岩浆热液和岩石间的组分交换是以停滞的岩石粒间溶液为介质,以扩散交代为主。此过程中,CaO向硅铝质岩石方向扩散, Al_2O_3 和 SiO_2 向灰岩方向扩散,形成相对细粒贫铁、生长缓慢、成分均一的石榴子石 Grt1(图6a、图7a)。在扩散交代作用中,浓度梯度是扩散组分运移的动力,随反应带厚度的增加和交代过程的停止而减小,形成了较窄的交代带(图6a)。随着岩浆的结晶分异和温度的降低,富含挥发分物质流体大量出溶,并在静水压力下产生大量的脆性断裂,流体交代方式转变为渗透交代,岩浆热液和围岩充分发生反应、溶解并吸收围岩中的组分,形成粗粒的致密块状石榴子石矽卡岩 Grt2(图6c),此阶段的石榴子石生长晶体速度快,发育震荡环带(图7b、7c、7j)。由于原岩结构和矿物成分彻底改变,方解石至形成石榴子石过程中 CO_2 丢失,矿物体积减小,发育成粒状,开放空间生成,使孔隙度和渗透性增加,因而热液能做较长距离的运移,形成厚大的交代带(图6c)。随后,在近封闭体系下残余流体的结晶形成了 Grt3。在整个矽卡岩的形成过程中,Fe和Cu等金属元素在热液中以Cl络合物的形式运移,成矿流体逐渐向高氧逸度转变,随着后期氧化物阶段成矿流体温度的降低或者与大气水的混合,流体中的Fe过饱和并以磁铁矿的形式大量沉淀,自此拉开了石头咀矿床成矿的序幕。

6 结论

(1) 石头咀矽卡岩型铜铁矿床发育3个世代的石榴子石,分别为Grt1($\text{Adr}_{61-68}\text{Grs}_{28-36}$)、Grt2($\text{Adr}_{63-89}\text{Grs}_{7-33}$)和Grt3($\text{Adr}_{82-89}\text{Grs}_{5-11}$)。Grt1成分变化小,不发育环带。Grt2成分变化较大,发育震荡环带结构。Grt3成分均一,环带发育。

(2) 石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄为 138 ± 1 Ma,证实了石头咀矿床的形成与铜绿山岩体具有密切的成因联系。石头咀矿床的成矿作用为燕山早期岩浆活动在鄂东南地区的矿化响应。

(3) 石榴子石主微量成分显示,石头咀矿床的石榴子石形成于同一岩浆流体。3个世代的石榴子石均形成于弱酸性的流体环境。Grt1形成于扩散交代作用,Grt2形成与渗透交代作用,而Grt3为残余流体结晶的产物。成矿流体发生了从相对还原到氧化

的转变,水岩反应强度具有先增加后降低的特点。

References

- Baker T, Achterberg E V, Ryan C G, *et al.* 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit[J]. *Geology*, 32(2): 117.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 93(3~4): 219~230.
- Bau M and Dulski P. 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 143(1~4): 245~255.
- Carlson W D. 2012. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet[J]. *American Mineralogist*, 97(10): 1598~1618.
- Chang Yinbo, Liu Xiangpei, Wu Yanchang. 1991. Copper-Iron Metallogenic Belt in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~380(in Chinese).
- Chen Huayong, Zhang Shitao, Chu Gaobin, *et al.* 2019. The short wave infrared (SWIR) spectral characteristics of alteration minerals and applications for ore exploration in the typical skarn-porphyry deposits, Edong ore district, eastern China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3629~3643 (in Chinese with English abstract).
- Chu G B, Chen H Y, Zhang S T, *et al.* 2023. Geochemistry and geochronology of multi-generation garnet: New insights on the genesis and fluid evolution of prograde skarn formation[J]. *Geoscience Frontiers*, 14(1): 101495.
- Cioabanu C L and Cook N J. 2004. Skarn textures and a case study: The oca de Fier-Dognecea Orefield, Banat, Romania[J]. *Ore Geology Reviews*, 24(3~4): 315~370.
- Deng X D, Li J W, Luo T, *et al.* 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172: 1~11.
- Deng X D, Li J W, Zhou M F, *et al.* 2015. In-situ LA-ICPMS trace elements and U-Pb analysis of titanite from the Mesozoic Ruanjiawan W-Cu-Mo skarn deposit, Daye district, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 990~1004.
- Deng X D, Luo T, Li J W, *et al.* 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 515: 94~104.
- Duan Z, Gleeson S A, Gao W S, *et al.* 2020. Garnet U-Pb dating of the Yinan Au-Cu skarn deposit, Luxi district, North China Craton: Implications for district-wide coeval Au-Cu and Fe skarn mineralization

- [J]. *Ore Geology Reviews*, 118: 103310.
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, *et al.* 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 185~205.
- Ge Can, Tang Xiaowei, Wang Fangyue, *et al.* 2023. U-Th-Pb dating of garnet based on LA-ICP-MS mapping technology: A case study of the Tonglvshan large-scale Cu-Fe-Au skarn deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(10): 2 879~2 894 (in Chinese with English abstract).
- Gevendon M, Seman S, Barnes J D, *et al.* 2018. Unraveling histories of hydrothermal systems via U-Pb laser ablation dating of skarn garnet [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 498: 237~246.
- Hu Hao, Duan Zhuang, Luo Yan, *et al.* 2014. Trace element systematics of magnetite from the Chengchao iron deposit in the Daye district: A laser ablation ICP-MS study and insights into ore genesis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1 292~1 306 (in Chinese with English abstract).
- Jamtveit B and Andersen T B. 1992. Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(3): 176~184.
- Jamtveit B and Hervig R L. 1994. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals [J]. *Science*, 263(5 146): 505~508.
- Jamtveit B, Wogelius R A and Fraser D G. 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution [J]. *Geology*, 21: 113~116.
- Jiang Shaoyong, Duan Dengfei, Xu Yaoming, *et al.* 2019. Geological characteristic and discrimination criteria of the ore-related granitoids from the Edong and Juirui districts in the Middle-Lower Yangtze Metallogenic Belt [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3 609~3 628 (in Chinese with English abstract).
- Li J W, Deng X D, Zhou M F, *et al.* 2010. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglvshan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China [J]. *Chemical Geology*, 270(1~4): 56~67.
- Li J W, Vasconcelos P M, Zhou M F, *et al.* 2014. Longevity of magmatic-hydrothermal systems in the Daye Cu-Fe-Au District, Eastern China with implications for mineral exploration [J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 375~392.
- Li J W, Zhao X F, Zhou M F, *et al.* 2009. Late Mesozoic magmatism from the Daye Region, Eastern China: U-Pb ages, petrogenesis, and geodynamic implications [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(3): 383~409.
- Li Ruiling, Zhu Qiaoqiao, Hou Kejun, *et al.* 2012. Zircon U-Pb dating and Hf isotopic compositions of granite porphyry and rhyolite porphyry from Jingniu basin in the Middle-Lower Yangtze River Belt and its geological significance [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(10): 3 347~3 360 (in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Mao J W, *et al.* 2019. Mineralogy, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Chengchao deposit, Hubei Province, Eastern China: Implications for the formation of high-grade Fe skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 114(2): 325~352.
- Liang Xiangji. 1994. Characteristics and metasomatism mechanism of calcium aluminum-calcium iron series garnet [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 13(4): 342~352 (in Chinese with English abstract).
- Liu L J, Zhou T F, Fu B, *et al.* 2023. Multiple fluid sources in skarn systems: Oxygen isotopic evidence from the haobugao Zn-Fe-Sn deposit in the southern great Xing'an range, NE-China [J]. *American Mineralogist*, 108(10): 1 957~1 972.
- Liu L J, Zhou T F, Zhang D Y, *et al.* 2021. Major and trace elements analyses of garnet from the haobugao Zn-Fe-Sn polymetallic deposit, Northeast China: Implications for skarn formation and hydrothermal fluid evolution [J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104337.
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, *et al.* 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths [J]. *Journal of Petrology*, 51(1~2): 537~571.
- Locock A J. 2008. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets [J]. *Computers & Geosciences*, 34(12): 1 769~1 780.
- Mayanovic R A, Anderson A J, Bassett W A, *et al.* 2007. On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes [J]. *Chemical Geology*, 239(3~4): 266~283.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume: 299~336.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 745~750.
- Qin Zhijun, Liu Hongliang, Wang Lei, *et al.* 2021. Indication of geochemical primary halo on prospecting direction of periphery of Shitouzui copper iron deposit in southeastern Hubei Province [J]. *Resources Environment & Engineering*, 35(5): 594~598, 634 (in Chinese with English abstract).
- Shu Quan'an, Chen Peiliang and Cheng Jianrong. 1992. The Geology of Iron and Copper Deposits in Eastern Hubei Province, China [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1~532 (in Chinese).
- Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, *et al.* 2004. The rare earth elements and uranium in garnets from the beinn an dubhaich aureole,

- Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydro-thermal system[J]. *Journal of Petrology*, 45(3): 457~484.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society of London Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Thompson R N. 1982. Magmatism of the British tertiary volcanic province [J]. *Scottish Journal of Geology*, 18(1): 49~107.
- Wang Xiaoyi, Zhang Jing, Bian Xiaolong, *et al.* 2022. LA-ICP-MS in situ U-Pb dating and composition analyzing on the garnets from Machangqing Cu-Mo deposit in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 124~142 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yanbo. 2012. Geochemical Characteristics and Genesis of the Tonglushan Cu-Fe Deposit in Hubei Province [D]. *China University of Geosciences (Beijing)*, 1~65 (in Chinese with English abstract).
- Xiao X, Zhou T F, White N C, *et al.* 2018. The formation and trace elements of garnet in the skarn zone from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, Tongling ore district, Anhui Province, Eastern China[J]. *Lithos*, 302: 467~479.
- Xie G Q, Mao J W, Zhao H J, *et al.* 2011. Timing of skarn deposit formation of the Tonglushan ore district, southeastern Hubei Province, Middle-Lower Yangtze River Valley metallogenic belt and its implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 62~77.
- Xie Guiqing, Li Ruiling, Jiang Guohao, *et al.* 2008. Geochemistry and petrogenesis of Late Mesozoic granitoids in southeastern Hubei Province and constrains on the timing of lithospheric thinning, Middle-Lower Reaches of the Yangtze River, Eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1 703~1 714 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Ruiling, *et al.* 2006. Metallogenic epoch and geodynamic framework of Cu-Au-Mo-(W) deposits in southeastern Hubei Province: Constraints from re-Os molybdenite ages[J]. *Mineral Deposits*, 25(1): 43~52 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Zhao Haijie, Zhao Caisheng, *et al.* 2009. Re-Os dating of molybdenite from Tonglushan ore district in southeastern Hubei Province, Middle-Lower Yangtze River belt and its geological significance [J]. *Mineral Deposits*, 28(3): 227~239 (in Chinese with English abstract).
- Xie Guiqing, Zhu Qiaoqiao, Yao Lei, *et al.* 2013. Discussion on regional metal mineral deposit model of late Mesozoic Cu-Fe-Au polymetallic deposits in the southeast Hubei Province[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(4): 418~426 (in Chinese with English abstract).
- Yang S Y. 2022. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. *Atomic Spectroscopy*, 43(1): 186~200.
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, *et al.* 2018. U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2): 231~239.
- Yu Fan, Shu Qihai, Zeng Qingwen, *et al.* 2022. Chemical composition of garnet from the Xintianling skarn W deposit in southern Hunan and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 78~90 (in Chinese with English abstract).
- Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, *et al.* 2014. Origin of oscillatory zoned garnets from the xieertala Fe-Zn skarn deposit, Northern China: In situ LA-CP-MS evidence[J]. *Lithos*, 190: 279~291.
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Lin Xinduo, *et al.* 1992. Metallogenic regularity of iron and copper deposits in the middle and lower valley of the Yangtze River[J]. *Mineral Deposits*, 11(1): 1~12 (in Chinese with English abstract).
- Zhang S T, Chen H Y, Shu Q H, *et al.* 2019. Unveiling growth histories of multi-generational garnet in a single skarn deposit via newly-developed LA-ICP-MS UPb dating of grandite[J]. *Gondwana Research*, 73: 65~76.
- Zhang Shitao, Chen Huayong, Han Jinsheng, *et al.* 2018. Geochronology, geochemistry, and mineralization of quartz monzodiorite and quartz monzodiorite porphyry in Tonglushan Cu-Fe-Au deposit, Edongnan ore district, China[J]. *Geochimica*, 47(3): 240~256 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Y, Chen H Y, Cheng J M, *et al.* 2022. Pyrite geochemistry and its implications on Au-Cu skarn metallogeny: An example from the jiguanzui deposit, Eastern China [J]. *American Mineralogist*, 107(10): 1 910~1 925.
- Zhang Zongbao. 2011. Study on Metallogenetic System of Tonglushan Ore District Hubei[D]. *China University of Geosciences (Beijing)*, 1~158 (in Chinese with English abstract).
- Zhao R Z, Wang M F, Li H, *et al.* 2021. Texture and geochemistry of scheelites in the Tongshankou deposit in Daye, Hubei, China: Implication for REE substitution mechanism and multistage W mineralization processes[J]. *Minerals*, 11(9): 984.
- Zhong R C, Brugger J, Chen Y J, *et al.* 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 395: 154~164.
- Zhong S H, Feng C Y, Seltmann R, *et al.* 2018. Sources of fluids and metals and evolution models of skarn deposits in the qimantagh metal-

- logenic belt: A case study from the Weibao deposit, East Kunlun Mountains, northern Tibetan Plateau[J]. *Ore Geology Reviews*, 93: 19~37.
- Zhou J H, Feng C Y and Li D X. 2017. Geochemistry of the garnets in the baiganhu W-Sn orefield, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 82: 70~92.
- Zhou Taofa, Wang Shiwei, Yuan Feng, *et al.* 2016. Magmatism and related mineralization of the intracontinental porphyry deposits in the Middle-Lower Yangtze River Valley Metallogenic Belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(2): 271~288 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Q Q, Xie G Q, Cook N J, *et al.* 2023. Fingerprinting involvement of evaporites in magmatic-hydrothermal processes from the Jinshandian Fe skarn deposit, Eastern China, using apatite geochemistry[J]. *Lithos*, 442: 107076.
- Zhu Qiaoqiao, Xie Guiqing and Li Wei. 2019. Superposition mechanism of Fe enrichment in skarn deposits of edong district: Constrains from magnetite texture and ore grade data[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3 703~3 720 (in Chinese with English abstract).
- Zong K Q, Klemm R, Yuan Y, *et al.* 2017. The assembly of Rodinia: The correlation of early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) high-grade metamorphism and continental arc formation in the southern Beishan Orogen, southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB)[J]. *Pre-cambrian Research*, 290: 32~48.
- 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社, 1~379.
- 陈华勇, 张世涛, 初高彬, 等. 2019. 鄂东南矿集区典型矽卡岩-斑岩矿床蚀变矿物短波红外(SWIR)光谱研究与勘查应用[J]. *岩石学报*, 35(12): 3 629~3 643.
- 葛 粲, 汤笑伟, 汪方跃, 等. 2023. 石榴子石的 LA-ICP-MS 面扫描 U-Th-Pb 定年——以铜绿山大型 Cu-Fe-Au 矽卡岩矿床为例[J]. *岩石学报*, 39(10): 2 879~2 894.
- 胡 浩, 段 壮, Luo Yan, 等. 2014. 鄂东程潮铁矿床磁铁矿的微量元素组成及其矿床成因意义[J]. *岩石学报*, 30(5): 1 292~1 306.
- 蒋少涌, 段登飞, 徐耀明, 等. 2019. 长江中下游地区鄂东南和九瑞矿集区成矿岩体特征及其识别标志[J]. *岩石学报*, 35(12): 3 609~3 628.
- 李瑞玲, 朱乔乔, 侯可军, 等. 2012. 长江中下游金牛盆地花岗斑岩和流纹斑岩的锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成及其地质意义[J]. *岩石学报*, 28(10): 3 347~3 360.
- 梁祥济. 1994. 钙铝-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理[J]. *岩石矿物学杂志*, 13(4): 342~352.
- 秦志军, 刘红亮, 王 磊, 等. 2021. 地球化学原生晕对鄂东南石头咀铜铁矿床外围找矿方向的指示[J]. *资源环境与工程*, 35(5): 594~598, 634.
- 舒全安, 陈培良, 程建荣. 1992. 鄂东铁铜矿产地质[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1~532.
- 王潇逸, 张 静, 边晓龙, 等. 2022. 云南马厂箐铜钼矿床石榴子石 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 定年及成分研究[J]. *岩石学报*, 38(1): 124~142.
- 王彦博. 2012. 湖北铜绿山铜铁矿床地球化学特征与矿床成因[D]. 中国地质大学(北京), 1~65.
- 谢桂青, 李瑞玲, 蒋国豪, 等. 2008. 鄂东南地区晚中生代侵入岩的地球化学和成因及对岩石圈减薄时限的制约[J]. *岩石学报*, 24(8): 1 703~1 714.
- 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 等. 2006. 鄂东南地区 Cu-Au-Mo-(W) 矿床的成矿时代及其成矿地球动力学背景探讨: 辉钼矿 Re-Os 同位素年龄[J]. *矿床地质*, 25(1): 43~52.
- 谢桂青, 赵海杰, 赵财胜, 等. 2009. 鄂东南铜绿山矿田矽卡岩型铜铁金矿床的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J]. *矿床地质*, 28(3): 227~239.
- 谢桂青, 朱乔乔, 姚 磊, 等. 2013. 鄂东南地区晚中生代铜铁金多金属矿的区域成矿模型探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(4): 418~426.
- 郁 凡, 舒启海, 曾庆文, 等. 2022. 湘南新田岭矽卡岩型钨矿床石榴子石成分特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 38(1): 78~90.
- 翟裕生, 姚书振, 林新多, 等. 1992. 长江中下游地区铁、铜等成矿规律研究[J]. *矿床地质*, 11(1): 1~12.
- 张世涛, 陈华勇, 韩金生, 等. 2018. 鄂东南铜绿山大型铜铁金矿床成矿岩体年代学、地球化学特征及成矿意义[J]. *地球化学*, 47(3): 240~256.
- 张宗保. 2011. 湖北铜绿山矿田成矿系统研究[D]. 中国地质大学(北京), 1~158.
- 周涛发, 王世伟, 袁 峰, 等. 2016. 长江中下游成矿带陆内斑岩型矿床的成岩成矿作用[J]. *岩石学报*, 32(2): 271~288.
- 朱乔乔, 谢桂青, 李 伟. 2019. 鄂东矿集区矽卡岩型铁矿的叠加富集机制: 来自磁铁矿结构和矿石品位数据的制约[J]. *岩石学报*, 35(12): 3 703~3 720.