

安徽冬瓜山矽卡岩铜矿石榴石成分特征 及其成因探讨

郑 震 杜杨松 曹 毅 高志伟 杨 爽 东 前

(中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 对安徽铜陵冬瓜山铜矿石榴石的地球化学特征进行了研究, 并进行了成因探讨。野外调查及镜下观察发现, 冬瓜山铜矿石榴石分为两期形成, 第Ⅰ期石榴石环带发育, 颜色较深, 呈褐-棕黄色; 第Ⅱ期石榴石呈他形-半自形穿切Ⅰ期, 颜色较浅, 呈浅黄-蜡白色, 具非均质性。石榴石主量、稀土元素的等离子光谱(LA-ICP-MS)分析结果显示这两期石榴石有较大差别, 第Ⅰ期石榴石钙铁榴石组分含量较高, 可达 94.14%, 稀土元素配分模式为轻稀土元素富集、Eu 正异常的右倾曲线; 第Ⅱ期石榴石则相对富铝, 钙铝榴石组分含量达 44.06%, 稀土元素配分模式为重稀土元素略微富集、Eu 负异常的平缓曲线。这些特征表明, 第Ⅰ期石榴石为岩浆成因, 形成于较氧化环境; 第Ⅱ期石榴石为热液交代成因, 形成于较还原环境。

关键词: 石榴石; 主量元素; 稀土元素; 矽卡岩; 冬瓜山; 安徽

中图分类号: P578.94⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)02-0235-08

The composition characteristics and origin of garnets in the Dongguashan skarn copper deposit, Anhui Province

ZHENG Zhen, DU Yang-song, CAO Yi, GAO Zhi-wei, YANG Shuang and DONG Qian

(State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences,
Beijing 100083, China)

Abstract: Located in northern Shizishan orefield of Tongling area, Anhui Province, the Dongguashan skarn copper deposit is a typical stratabound skarn copper deposit in China. Garnet is the main mineral in the skarn system, whose content is up to 95%. According to the garnet geochemical features of the study area, this paper intends to provide evidence of its origin. Based on field survey and microscope observation, the authors have found that garnet in the Dongguashan copper deposit can be divided into two stages: stage I garnet has well-developed girdle, and its color is dark brown; stage II garnet cuts the first, is anhedral-subhedral in shape, and has heterogeneity, with its color being light pale yellow-wax white. The major elements and REE compositions of the two phases of garnets were analyzed by plasma spectrometry (LA-ICP-MS), and the results show remarkable differences between them: the andradite component of stage I garnet is higher, which is up to 94.14%, its REE distribution is characterized by rightly-oblique curves of enriched light rare earth elements (LREE) with positive Eu anomaly, while stage II garnet is Al-rich, its grossular component is up to 44.06% and its REE patterns display a tendency of slight heavy rare earth elements (HREE) enrichment and strong negative Eu anomaly. These features indicate that the first stage garnet is of magmatic genesis and was formed in oxidizing conditions, whereas the second stage garnet is of hydrothermal metasomatic genesis and was formed in a

收稿日期: 2011-07-12; 修订日期: 2011-08-27

基金项目: 全国危机矿山接替资源找矿资助项目(20089938)

作者简介: 郑 震(1987-), 女, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: tianchilian@163.com

reductive environment.

Key words: garnet; major elements; rare earth elements; skarn; Dongguashan; Anhui Province

冬瓜山矽卡岩型铜矿床位于我国长江中下游多金属成矿带铜陵矿集区,是该区已发现的该类矿床中规模最大的一个矿床(常印佛等,1991)。前人对它开展了大量的地质研究工作,包括矿床地质、地球化学、矿物学等,并取得一系列成果(唐永成等,1998)。尽管如此,对于其矿床的成矿机制仍有不同认识,尤其对矽卡岩及矽卡岩型矿石的成因观点不尽相同,主要分为传统的接触交代成因(凌其聪等,2003)和近年来出现的岩浆成因(赵斌等,1995,1999)等观点。在地质过程研究中,稀土元素被广泛应用于地球化学示踪和年代学研究中,尤其是岩浆作用过程,有关矿物的稀土元素行为已有大量资料(褐帘石、磷灰石、锆石等),但对于石榴石的稀土元素资料鲜少,而石榴石是矽卡岩的主要成分(Gaspar *et al.*, 2008),因此,本文以冬瓜山铜矿中石榴石的稀土元素地球化学分析为基础,结合前人关于其他地区矽卡岩中石榴石稀土元素分析结果,探讨了冬瓜山矽卡岩型铜矿石石榴石中 REE 的地球化学行为,并进一步分析了石榴石成因。

1 矿床地质与矽卡岩特征

冬瓜山铜矿位于铜陵狮子山矿田北部青山背斜核部和包村后山-青山 EW 向构造带之间的构造复合交汇部位(图 1)。矿区出露地层主要为中下三叠统,主要褶皱构造为青山背斜,断裂构造以 NS 向为主(邱士东等,2007)。矿区有关岩浆岩主要为石英闪长岩和辉石闪长岩(徐晓春等,2009)。

钻孔揭露发现,矽卡岩及相关矿体主要产于上石炭统黄龙组碳酸盐(C_2h)中,矽卡岩体呈层状沿地层分布,产状与地层一致,以石榴石矽卡岩为主,石榴石含量一般达 85% 以上,最高可达 95%,其次为透辉石及少量石英、方解石、硫化物和极少量的磷灰石等副矿物(凌其聪等,1998,2003)。

2 石榴石矿物学特征

本次研究样品采自-730 中段 48 线穿脉。手标本观察,石榴石呈致密块状产出,深褐色至红褐色,

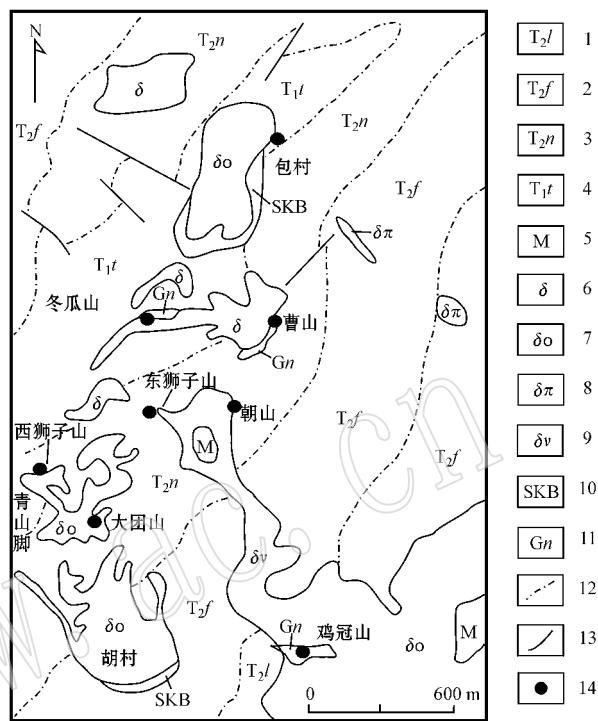


图 1 安徽铜陵狮子山矿田地质地形图(该图引自 Wang Qingfei *et al.*, 2008)

Fig. 1 Geological map of the Shizishan orefield in Tongling, Anhui Province (after Wang Qingfei *et al.*, 2008)

1—龙头山组;2—分水岭组;3—南陵湖组;4—塔山组;5—大理岩;6—闪长岩;7—石英闪长岩;8—花岗斑岩;9—辉石闪长岩;10—矽卡岩;11—铁帽;12—地层界线;13—断层;14—矿床
1—Longtoushan Formation; 2—Fenshuiling Formation; 3—Nanlinghu Formation; 4—Tashan Formation; 5—marble; 6—diorite; 7—quartz diorite; 8—granite-porphphyry; 9—pyroxene diorite; 10—skarn; 11—iron hat; 12—stratum boundary; 13—fault; 14—ore deposit

部分呈红黑色,他形-半自形粒状结构。

镜下观察,石榴石大致可分为两期:第Ⅰ期石榴石呈浅褐、黄褐色,环带结构发育(图 2a、2b),粒径大小不一,一般为 2~4 mm,个别可达 6 mm,晶形不完整,受后期蚀变严重,表面裂理发育,局部可见细小含矿石英脉穿切。第Ⅱ期石榴石呈脉状穿切Ⅰ期石榴石(图 2e、2f),或生长在Ⅰ期石榴石颗粒外缘(图 2c),主要呈蜡白色,部分为浑圆状颗粒(图 2d),粒径可达 0.2 mm,具非均质性,正交镜下呈橘黄、深蓝

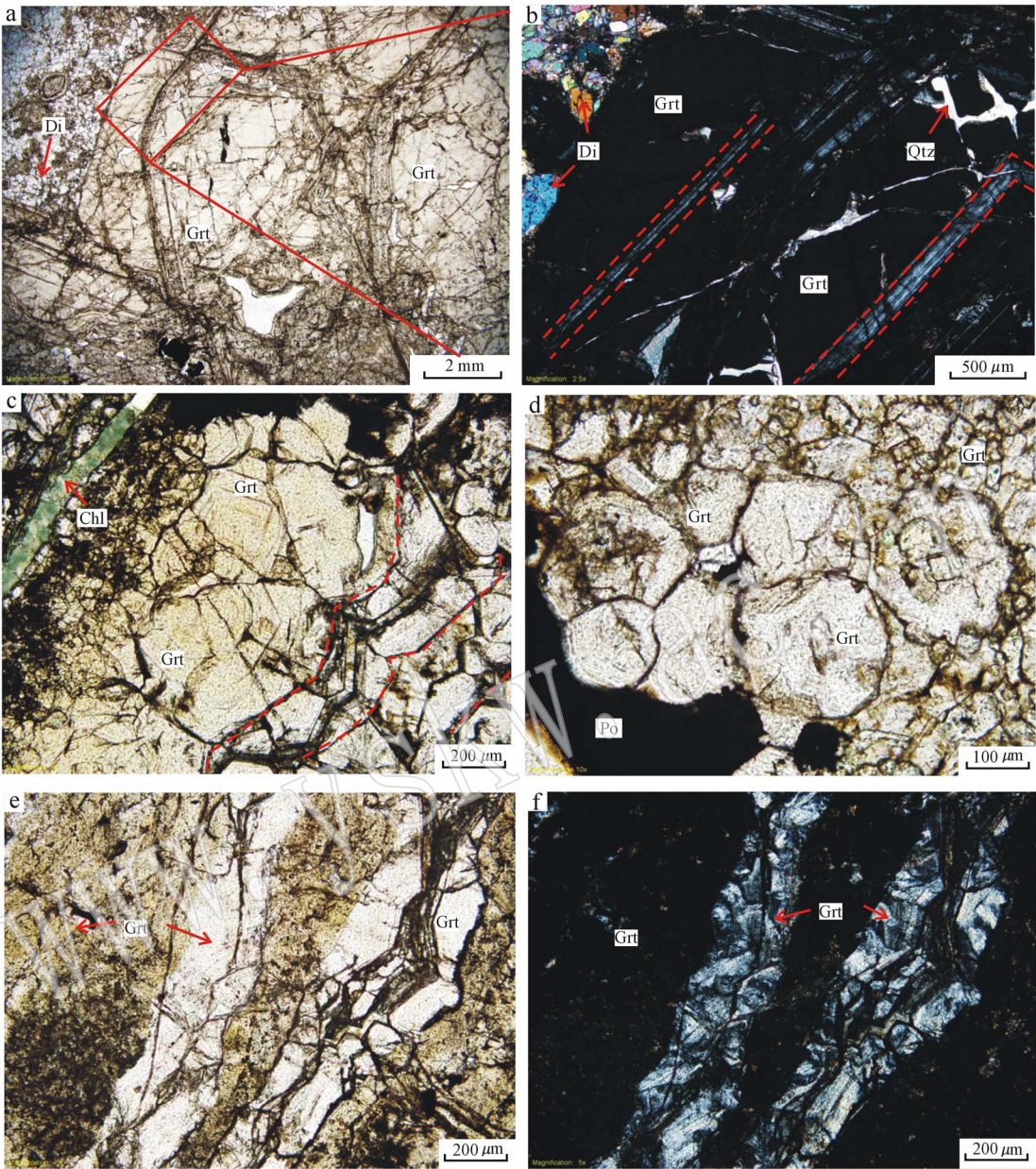


图 2 矽卡岩中石榴石显微特征

Fig. 2 Micro-characteristics of garnets in skarn

Di—透辉石；Chl—绿泥石；Grt—石榴石；Po—磁黄铁矿；Qtz—石英（下同）
Di—diopside；Chl—chlorite；Grt—garnet；Po—pyrrhotite；Qtz—quartz（same below）

干涉色，部分颗粒有同心扇形消光。

3 石榴石地球化学特征

本次实验在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室进行，采用激光剥蚀等离子体质谱分析技术(LA-ICP-MS)方法，激光剥蚀系统

为 GeoLas 2005，ICP-MS 为 Agilent 7500a，剥蚀孔径 44 μm，分析精度优于 10%。两期石榴石主量元素与稀土元素分析结果分别列于表 1、表 2。

3.1 石榴石主量元素特征

由表 1 数据及图 3 可见，冬瓜山铜矿两期石榴石均为钙质系列，属钙铁榴石—钙铝榴石端员。第 I 期石榴石更靠近钙铁榴石一端，其全铁含量分布于

表 1 冬瓜山铜矿矽卡岩中石榴石主量元素含量特征

$w_B/\%$

Table 1 Major elements content of garnets in skarn from the Dongguashan copper deposit

样品号	I						II			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
SiO ₂	35.344	36.068	36.244	35.957	36.584	35.999	37.098	36.265	35.931	35.938
TiO ₂	0.002	0.787	0.851	0.002	0.053	0.010	1.213	0.036	0.027	0.071
Al ₂ O ₃	0.189	2.774	2.881	0.141	5.843	4.002	8.616	8.165	8.865	7.757
FeO	28.375	25.823	25.270	28.410	21.967	24.561	16.830	18.736	18.176	20.272
MnO	0.295	0.902	0.814	0.247	0.385	0.244	0.489	0.410	0.433	0.445
MgO	0.014	0.072	0.080	0.272	0.034	0.052	0.039	0.018	0.014	0.019
CaO	35.602	33.409	33.680	34.761	35.099	35.099	35.572	36.312	36.504	35.437
Si	2.924	2.941	2.949	2.962	2.944	2.923	2.949	2.905	2.877	2.888
Ti	0.000	0.048	0.052	0.000	0.003	0.001	0.073	0.002	0.002	0.004
Al	0.018	0.267	0.276	0.014	0.554	0.383	0.807	0.771	0.837	0.735
Fe ³⁺	1.963	1.740	1.720	1.957	1.478	1.668	1.119	1.255	1.217	1.338
Fe ²⁺	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025
Mn	0.021	0.062	0.056	0.017	0.026	0.017	0.033	0.028	0.029	0.030
Mg	0.002	0.009	0.010	0.033	0.004	0.006	0.005	0.002	0.002	0.002
Ca	3.156	2.919	2.937	3.068	3.026	3.054	3.030	3.117	3.132	3.051
And	92.66	86.72	85.92	94.14	72.55	81.32	54.72	59.84	57.72	64.55
Gro	6.64	10.24	11.89	4.24	26.46	17.94	44.06	39.21	41.29	33.61
other	0.70	3.04	2.20	1.62	0.99	0.74	1.22	0.96	0.98	1.83

注:以 12 个氧原子和 8 个阳离子为基础计算。

表 2 冬瓜山铜矿矽卡岩中石榴石稀土元素含量特征

$w_B/10^{-6}$

Table 2 REE content of garnets in skarn from the Dongguashan copper deposit

样品号	I						II			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
La	21.749	36.339	16.321	47.707	6.296	11.158	0.664	0.953	0.558	0.832
Ce	22.270	55.817	54.077	48.362	24.087	24.783	4.025	5.542	4.336	6.198
Pr	18.220	71.144	86.255	36.917	41.860	28.110	9.396	17.769	12.892	18.518
Nd	11.712	82.205	108.561	23.955	49.487	31.959	20.209	34.542	33.208	34.637
Sm	5.064	57.044	104.165	7.724	26.865	21.615	34.295	62.946	62.230	45.821
Eu	94.295	60.043	98.877	30.718	40.115	34.380	16.404	22.511	26.122	32.063
Gd	2.879	29.305	72.165	9.105	11.861	6.195	33.487	52.732	52.668	36.906
Tb	2.207	24.868	59.961	6.687	8.672	6.802	32.301	34.180	37.579	26.681
Dy	2.140	20.878	52.560	8.042	6.795	7.847	29.161	27.319	28.128	22.049
Ho	2.560	20.030	40.822	8.214	5.409	5.353	21.922	16.519	17.020	14.371
Er	2.028	21.570	45.832	9.407	5.717	5.566	21.077	13.700	14.334	13.411
Tm	2.355	20.403	47.373	8.451	6.004	3.700	17.613	12.792	11.849	9.189
Yb	3.082	25.062	44.502	8.607	4.178	5.522	17.267	9.731	8.659	7.853
Lu	2.738	20.521	32.646	6.327	3.389	2.761	13.140	9.740	6.582	4.748
Y	4.372	21.789	47.870	14.721	7.146	7.381	21.048	16.910	17.225	14.457
∑REE	197.672	567.017	911.987	274.941	247.881	203.134	292.011	337.886	333.389	287.733
∑L/∑H	7.114	1.774	1.055	2.456	3.189	2.973	0.411	0.745	0.718	0.923
Eu/Eu*	23.743	1.391	1.121	3.651	2.072	2.472	0.484	0.389	0.455	0.775
Ce/Ce*	1.114	1.039	1.054	1.143	1.000	1.262	0.800	0.592	0.645	0.641
(La/Sm) _N	4.295	0.637	0.157	6.177	0.234	0.516	0.019	0.015	0.009	0.018
(Gd/Yb) _N	0.934	1.169	1.622	1.058	2.839	1.122	1.939	5.419	6.083	4.700
(La/Yb) _N	7.057	1.450	0.367	5.543	1.507	2.021	0.038	0.098	0.064	0.106

注:球粒陨石标准化数据引自 Anders 和 Greves(1989); $Eu/Eu^* = 2 Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$, $Ce/Ce^* = 2 Ce_N / (La_N + Pr_N)$

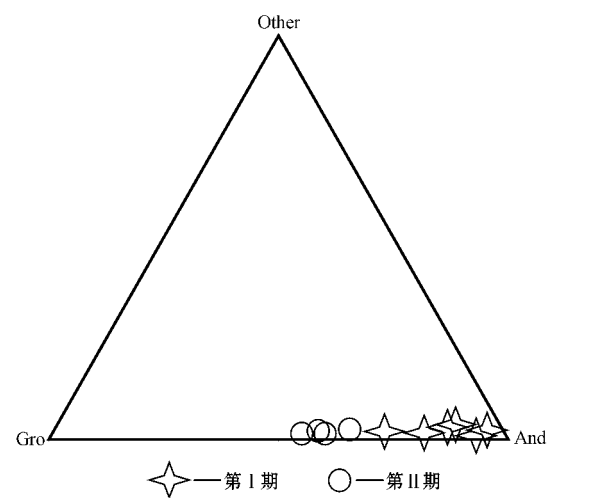


图 3 冬瓜山矽卡岩型铜矿石榴石端员组分图解

Fig. 3 End members of garnets from the Dongguashan skarn copper deposit , Anhui Province

And—钙铁榴石 ; Gro—钙铝榴石 ; Other—Pyr + Alm
镁铝榴石 + 锰铝榴石 + 铁铝榴石(下同)

And—andradite ; Gro—grossular ; Other—pyrope + spessartine + almandine (same below)

21.967%~28.410%之间, Al_2O_3 分布于 0.141%~5.843%之间, 对应钙铁榴石分子含量在 72.55%~94.14%之间, 而钙铝榴石组分含量在 4.24%~26.46%之间。第 II 期石榴石则相对靠近钙铝榴石一端, 全铁含量分布于 16.830%~20.272%之间, Al_2O_3 含量在 7.757%~8.865%之间, 对应钙铁榴石分子含量相应减少, 分布于 54.72%~64.55%之间, 钙铝榴石分子含量有所增加, 分布于 33.61%~44.06%之间。两期石榴石中 SiO_2 与 CaO 含量变化不大, 其中 SiO_2 分布于 35.344%~37.098%之间, CaO 分布于 33.409%~36.504%之间, TiO_2 、 MnO 及 MgO 均含微量。

通过以上分析可知, 冬瓜山铜矿石榴石为钙铁榴石-钙铝榴石系列, 其中第 I 期石榴石富铁而第 II 期石榴石相对富铝。

3.2 石榴石稀土元素特征

由表 2 数据可见, 冬瓜山铜矿石榴石的 REE 含量不均匀, 两期石榴石 REE 特征分别如下:

第 I 期石榴石稀土配分模式如图 4 示, 为 LREE 富集、Eu 正异常的右倾曲线。稀土元素总量不均匀, 大部分落在 $197.672 \times 10^{-6} \sim 274.941 \times 10^{-6}$ 之间, 个别显著增至 911.987×10^{-6} 。 $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE}$ 比值大于 1, 分布在 1.055~7.114 之间, 表现为轻稀

土元素富集, La/Yb 比值分布在 0.367~7.057 之间, 基本大于 1, 其轻、重稀土元素分异程度较高。 La/Sm 比值在 0.234~4.295 之间, 反映轻稀土元素分异明显。 Gd/Yb 比值分布于 0.934~2.839 之间, 反映重稀土元素之间分异不明显。 Eu/Eu^* 比值大于 1 表现为 Eu 正异常, 其比值大部分落在 1.121~3.651 之间, 个别增至 23.743。 Ce 异常不明显, Ce/Ce^* 比值分布于 1~1.262 之间。

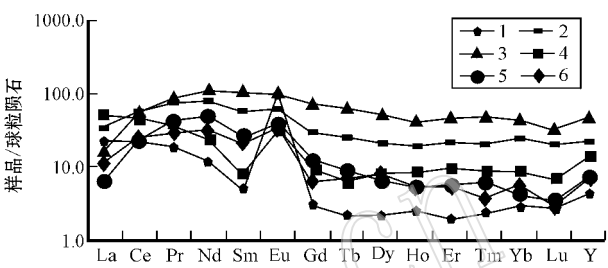


图 4 冬瓜山铜矿第 I 期石榴石稀土元素配分曲线

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of stage I garnets in skarn from the Dongguashan copper deposit

第 II 期石榴石稀土元素配分模式如图 5 示, 为 LREE 亏损、Eu 负异常的平缓右倾曲线, 其 REE 行为与第 I 期石榴石有显著差别, $\sum \text{REE}$ 含量较均匀, 分布于 $287.733 \times 10^{-6} \sim 337.886 \times 10^{-6}$ 之间。 LREE/HREE 比值小于 1, 分布在 0.411~0.923 之间, La/Yb 比值均小于 1, 分布在 0.038~0.106 之间, 反映其轻、重稀土元素分异程度较低。 La/Sm 比值较低, 分布在 0.009~0.019 之间, 说明 LREE 分异较小。 Gd/Yb 比值分布于 1.939~6.083 之间, 反映 HREE 之间分异较第 I 期石榴石略为明显。Eu 表现为负异常, Eu/Eu^* 比值分布于 0.389~0.775 之间。 Ce/Ce^* 比值分布在 0.592~0.800 之间, Ce 异常不明显。

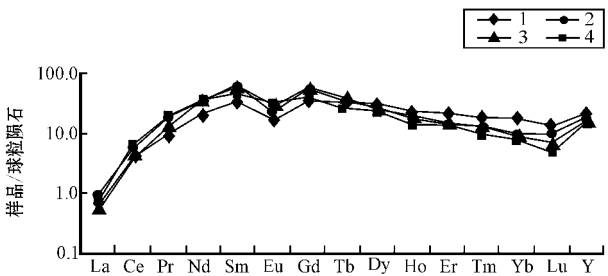


图 5 冬瓜山铜矿第 II 期石榴石稀土元素配分曲线

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of stage II garnets in skarn from the Dongguashan copper deposit

通过以上分析及图示可知,冬瓜山铜矿两期石榴石稀土元素配分模式不一致,第Ⅰ期为轻稀土元素富集、Eu 正异常的右倾模式,第Ⅱ期为重稀土元素富集、Eu 负异常的缓和右倾模式。

4 石榴石成因讨论

冬瓜山铜矿矽卡岩以石榴石矽卡岩为主,石榴石含量一般为 50%~85%,最高可达 95%。因此,矽卡岩的 REE 配分模式受石榴石控制(徐晓春等,2009)。冬瓜山铜矿两期石榴石 REE 特征的显著差异反映Ⅰ、Ⅱ两期石榴石的成因不尽相同。

4.1 第Ⅰ期石榴石

前人通过对大冶-武山地区多个矿床矽卡岩中石榴石的稀土元素地球化学研究,包括大冶 Fe 矿床、鸡冠嘴 Au(Cu)矿床、铜录山 Cu-Fe(Au)矿床、龙角山 Cu(Au)矿床、鸡笼山(Cu)Au 矿床等矿床(赵劲松等,2007)以及长江中下游的江苏伏牛山 Cu 矿床、安徽东狮子山 Cu 矿床、小铜官山 Cu 矿床等(唐永成等,1998;赵斌等,1999),其 REE 分布模式有两个显著特点:一是 LREE 富集的右倾分布模式,二是具 Eu 正异常现象,这是岩浆成因矽卡岩的 REE 特征。并且,在多数这类矿床矽卡岩的石榴石中均发现熔融包裹体,测其均一温度范围在 750~1 070℃之间,而熔融包裹体是判断岩浆成因矽卡岩的直接证据之一(凌其聪等,1998)。冬瓜山铜矿第Ⅰ期石榴石 REE 配分曲线与上述岩浆成因矽卡岩 REE 配分曲线一致,并且前人在冬瓜山铜矿矽卡岩的石榴石中亦观察到熔融包裹体,测其均一温度分别达到 920~948℃(凌其聪等,1998)和 1 120~1 290℃(赵斌等,1995),这些特征表明Ⅰ期石榴石可能为岩浆成因。此外岩浆成因矽卡岩中石榴石环带结构十分发育(凌其聪等,1998),这与Ⅰ期石榴石特征十分吻合,也为其岩浆成因提供了直接证据。

天然岩石中的石榴石以富集 HREE 分布模式为特征,但在富 Ca 的石榴石中 LREE 含量增加。这表明石榴石中八配位的 Ca^{2+} 离子半径($r=0.120\text{ nm}$)因与具有八配位的大多数 LREE 的离子半径相近而易于进行类质同像置换,但 La^{3+} ($r=0.126\text{ nm}$)和 Ce^{3+} ($r=0.122\text{ nm}$)离子半径比 Ca^{2+} 离子半径大,它们之间难以进行类质同像置换,因而导致石榴石中 La、Ce 亏损,从而形成石榴石 LREE 富集的折线型 REE 分布模式(赵斌等,1999)。

4.2 第Ⅱ期石榴石

接触交代型矽卡岩的石榴石稀土配分模式多为 Eu 亏损、LREE 富集的直线型分布,如西藏甲马铜多金属矿床(冯孝良等,2001)。但我国湖南柿竹园(陈骏等,1994)、云南打磨山(韩松等,1993)等交代成因矽卡岩中石榴石以 Eu 负异常、HREE 富集的平缓曲线为特征。此外,在尔蒙地区黄岗梁 Fe(Sn)、浩布高 Fe(Sn)-Pb、Zn、Ag(Cu)这两个矿床的接触交代型晚期石榴石的 REE 地球化学研究中(肖成东等,2002)亦呈现相似特征。这表明,接触交代型石榴石稀土元素配分曲线有两种特征:一是 LREE 富集、Eu 负异常的直线型分布;二是 HREE 富集、Eu 负异常的平缓曲线。它们的共同点是具 Eu 负异常。冬瓜山铜矿第Ⅱ期石榴石 REE 分布曲线与第二种特征相同,说明其可能为接触交代成因。

Gaspar 等(2008)通过对 Crown Jewel 金矿床矽卡岩中石榴石的 REE 研究,认为富铝的石榴石一般会富集 HREE,而 LREE 相对亏损;富铁的石榴石 ΣREE 相对较低,并且 LREE 富集, HREE 亏损。他还通过热力学解释了钙铝榴石富集 HREE 的分布模式, HREE 优先与钙铝榴石结合,而 LREE 优先与钙铁榴石结合(Gaspar *et al.*, 2005, 2008)。这可以解释冬瓜山铜矿第Ⅰ期富铁石榴石 LREE 富集、第Ⅱ期富铝石榴石 HREE 富集的特点。

4.3 Eu 异常

两期石榴石 Eu 异常现象反映其形成环境的变化。第Ⅰ期石榴石具 Eu 正异常,说明矽卡岩在比较高温、氧化的条件下形成, Eu 以 Eu^{3+} 形式赋存于石榴石中,这是岩浆矽卡岩形成的必备条件之一。其原因是因为形成矽卡岩的初始岩浆富含 Eu^{3+} ,八面体配位的 Eu^{3+} 离子半径($r=0.115\text{ nm}$)与石榴石晶格中八面体配位的 Ca^{2+} 离子半径相近,易于进行类质同像置换,从而导致 Eu 正异常。而八配位的 Eu^{2+} 离子半径($r=0.133\text{ nm}$)大于石榴石晶格中八配位的 Ca^{2+} ,不利于进行类质同像置换,从而导致石榴石中 Eu 亏损。第Ⅱ期石榴石具 Eu 负异常,表明 Eu 以 Eu^{2+} 状态存在,于还原条件下进入石榴石中(赵斌等,1999;赵劲松等,2007;徐晓春等,2009)。

此外,前人通过实验研究表明,在较氧化环境下生成的石榴石富钙铁榴石分子,而还原条件下生成的石榴石更富含钙铝榴石组分(Gustafson, 1974;赵斌等,1983)。冬瓜山铜矿第Ⅰ期石榴石钙铁榴石组分高达 94.14%,而第Ⅱ期石榴石钙铝榴石组分达

44.06% 这充分说明第 I 期石榴石形成环境较氧化,而第 II 期石榴石形成环境相对还原,与 Eu 异常现象一致。

5 结论

(1) 冬瓜山铜矿 I 期石榴石为岩浆成因,II 期石榴石为接触交代成因。

(2) I 期石榴石富铁质,其 REE 配分曲线呈右倾 Eu 正异常,形成环境较氧化;II 期石榴石相对富铝,REE 配分曲线呈平缓右倾 Eu 负异常,其形成环境较还原。

References

- Anders E and Grevesse E N. 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 197~214.
- Chang Yinbo, Liu Xiangpei, Wu Yanchang, *et al.* 1991. Tongling Metallogenic Belt in Yangtze River [M]. Beijing: Geological Publishing House, 263~269, 309~318 (in Chinese).
- Chen Jun, Hall C and Stanley C J. 1994. REE distribution pattern and the implications of rock-forming minerals from Shizhuyuan skarn type W, Sn, Mo and Bi deposit, South China [J]. *Geochimica*, 23: 84~91 (in Chinese).
- Feng Xiaoliang, Guan Shiping, Mou Chuanlong, *et al.* 2001. Geological characteristics and genesis of the Jiama copper-polymetallic deposit in Tibet [J]. *Geology-Geochemistry*, 29(4): 40~48 (in Chinese).
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L, *et al.* 2005. REE distribution in granitoids from the Crown Jewel gold skarn deposit: A LA-ICP-MS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10): 788.
- 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: 185~205.
- Gustafson W I. 1974. The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H [J]. *Journal of Petrology*, 15(3): 455~496.
- Han Song, Huang Zhongxiang, Jia Xiuqin, *et al.* 1993. The geochemical characteristics of rare earth elements in skarns and their garnets from damoshan area, Gejiu District, Yunnan Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 9(2): 192~198 (in Chinese).
- Ling Qicong and Cheng Huilan. 1998. Discussion on forming process and geological characteristics of magmatic skarn in Tongling area, Anhui Province [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 28(4): 366~371 (in Chinese).
- Ling Qicong and Liu Congqiang. 2003. REE behavior during formation of strata-bound skarn and related deposit: a case study of Dongguashan skarn deposit in Anhui province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1): 192~200 (in Chinese).
- Qiu Shidong, Xie Yuling, Xu Jiuhua, *et al.* 2007. Characteristics and evolution of ore-forming fluids associated with Yanshanian magmatic activity in Dongguashan copper deposit, Anhui Province, China [J]. *Mineral Deposits*, 26(2): 204~212 (in Chinese).
- Tang Yongcheng, Wu Yanchang, Chu Guozheng, *et al.* 1998. Anhui Province along the Yangtze River Copper-Gold Polymetallic Deposit Geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 25~143, 163~168, 239~245 (in Chinese).
- Wang Qingfei, Deng Jun, Wan Li, *et al.* 2008. Multifractal analysis of element distribution in skarn-type deposits in the Shizishan orefield, Tongling area, Anhui Province, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(4): 896~905.
- Xiao Chengdong and Liu Xuewu. 2002. REE geochemistry and origin of skarn garnets from eastern Inner Mongolia [J]. *Geology in China*, 29(3): 311~316 (in Chinese).
- Xu Xiaochun, Zhao Lili, Xie Qiaoqin, *et al.* 2009. Rare earth elements of ores in gold deposits and copper deposits of Shizishan ore-field, Tongling region, Anhui Province [J]. *Geological Journal of China Universities*, 15(1): 35~47 (in Chinese).
- Zhao Bin, Li Tongjin and Li Zhaopin. 1983. Experimental study of physico-chemical conditions of the formation of skarns [J]. *Geochimica*, 3: 256~367 (in Chinese).
- Zhao Bin, Li Yuansheng and Zhao Jinsong. 1995. The evidence from inclusions for magma-genetic skarn [J]. *Geochimica*, 24(2): 198~200 (in Chinese).
- Zhao Bin, Zhao Jinsong and Liu Haichen. 1999. REE geochemical studies of whole rock and rock-forming minerals in skarns from Cu (Au), Cu-Fe (Au) and Fe ore deposits distributed along middle-lower reaches of Yangtze river, China [J]. *Geochimica*, 28(2): 113~125 (in Chinese).
- Zhao Jinsong, Qiu Xuelin, Zhao Bin, *et al.* 2007. REE geochemistry of mineralized skarns from Daye to Wushan Region, China [J]. *Geochimica*, 36(4): 400~412 (in Chinese).

附中文参考文献

- 常印佛, 刘湘培, 吴言昌, 等. 1991. 长江中下游铜陵成矿带 [M]. 北京: 地质出版社, 263~269, 309~318.
- 陈 骏, Halls C, Stanley C J. 1994. 柿竹园矽卡岩型钨锡钼矿床主要造岩矿物中 REE 的分布特征及成岩意义 [J]. *地球化学*, 23 (增刊): 84~92.

- 冯孝良,管仕平,牟传龙,等. 2001. 西藏甲马铜多金属矿床的岩浆热液交代成因:地质与地球化学证据[J]. 地质地球化学, 29(4): 40~48.
- 韩松,黄忠祥,贾秀勤,等. 1993. 云南个旧打磨山钙质矽卡岩及石榴石的稀土元素地球化学特征[J]. 岩石学报, 9(2): 192~198.
- 凌其聪,程惠兰. 1998. 岩浆矽卡岩的地质特征及其形成机理讨论——以铜陵地区为例[J]. 长春科技大学学报, 28(4): 366~371.
- 凌其聪,刘丛强. 2003. 层控矽卡岩及有关矿床形成过程的稀土元素行为——以安徽冬瓜山矿床为例[J]. 岩石学报, 19(1): 192~200.
- 邱士东,谢玉玲,徐久华,等. 2007. 安徽铜陵冬瓜山铜矿床成矿流体特征及演化[J]. 矿床地质, 26(2): 204~212.
- 唐永成,吴言昌,储国正,等. 1998. 安徽沿江地区铜金多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社, 125~143, 163~168, 239~245.
- 肖成东,刘学武. 2002. 东蒙地区矽卡岩石榴石稀土元素地球化学及其成因[J]. 中国地质, 29(3): 311~316.
- 徐晓春,赵丽丽,谢巧勤. 2009. 铜陵狮子山矿田金矿床和铜矿床石榴石稀土元素地球化学[J]. 高校地质学报, 15(1): 35~47.
- 赵斌,李统锦,李昭平. 1983. 矽卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. 地球化学(3): 256~268.
- 赵斌,李院生,赵劲松. 1995. 岩浆成因矽卡岩的包裹体证据[J]. 地球化学, 24(2): 198~200.
- 赵斌,赵劲松,刘海臣. 1999. 长江中下游地区 Cu(Au)/Cu-Fe(Au) 和 Fe 矿床中钙质矽卡岩的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 28(2): 113~125.
- 赵劲松,邱学林,赵斌,等. 2007. 大冶-武山矿化矽卡岩的稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 36(4): 400~412.