

· 专题研究 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2024.0401

西藏那阿钨矿床中石榴子石地球化学特征及 成矿意义

吴明锴¹, 张刚阳^{1,2}, 陈友良¹, 陈曦^{1,3}, 何忠厚¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 自然资源部构造矿成藏重点实验室, 四川成都 610059; 2. 西藏华钰矿业股份有限公司, 西藏拉萨 850032; 3. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川成都 610500)

摘要: 那阿钨矿床是藏东地区代表性的矽卡岩型钨矿床, 发育多期次的石榴子石。依据蚀变矿物组合和交切关系, 石榴子石由早到晚可划分为 BR 型(棕红色)、DB 型(深棕色)及 B 型(棕色)石榴子石等 3 类。本文运用 EPMA 和 LA-ICP-MS 技术对石榴子石进行成分分析, 结果表明 BR 型、DB 型及 B 型石榴子石端员组成分别为 $\text{Gro}_{72-63}\text{And}_{26-31}\sim\text{Gro}_{49-36}\text{And}_{18-21}$ 、 $\text{Gro}_{52-58}\text{And}_{45-63}\text{Spe}_{31-99}\sim\text{Gro}_{14-12}\text{And}_{25-90}\text{Spe}_{5-61}$ 、 $\text{Gro}_{41-69}\text{And}_{38-10}\text{Spe}_{38-79}\sim\text{Gro}_{15-74}\text{And}_{20-56}\text{Spe}_{22-23}$, 均属钙铝-钙铁-锰铝榴石系列。3 类石榴子石镜下均发育典型八边形和环带特征, 具有高钙、低锰和低镁成分的特征, 显示典型的热液蚀变成因。BR 型和 DB 型石榴子石钙铝榴石端员含量高, 形成于相对还原的环境; B 型石榴子石钙铁榴石端员含量增加, 反映热液流体向氧化环境演化的趋势。3 类石榴子石的 ΣREE 与 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al})$ 值呈弱负相关的关系, 表明热液流体总体处于相对还原环境。3 类石榴子石均表现出亏损轻稀土元素、富集重稀土元素和负 Eu 异常的特征, 表明热液流体为相对中性的酸碱环境。3 类石榴子石的稀土元素类质同象替代机制主要为 $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VI}} + [\text{Z}^{3+}]^{\text{IV}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VI}} + [\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ 及 $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VI}} + [\text{Y}^{2+}]^{\text{VI}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VI}} + [\text{Y}^{3+}]^{\text{VI}}$ 。不同金属类型矽卡岩矿床中石榴子石 W、Sn 含量对比显示, 含 W 矿化的矿床中石榴子石 W、Sn 含量显著高于不含 W 矿化矿床, 表明石榴子石矿物中的 W、Sn 含量对成矿具有一定的指示意义。元素 U 和 Eu 能反映矿物生长的氧化还原条件, 故石榴子石的 W-U 及 W- δEu 关系特征可用于指示区分不同类型的 W 矿化矽卡岩矿床。

关键词: 矽卡岩型钨矿; 石榴子石; 地球化学特征; 成矿意义

中图分类号: P578.94⁺7; P618.67

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0787-16

Geochemical characteristics and metallogenic indications of garnet in Na'a tungsten deposit, Xizang

WU Ming-kai¹, ZHANG Gang-yang^{1,2}, CHEN You-liang¹, CHEN Xi^{1,3} and HE Zhong-xiang¹

(1. Key Laboratory of Tectonic Controls on Mineralization and Hydrocarbon Accumulation, Ministry of Natural Resources, College of Earth Science, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Tibet Huayu Mining Co., Ltd., Lhasa 850032, China; 3. College of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The Na'a deposit in Chayu County, Xizang, Southwest China, is located in the most eastern section of the Gangdis metallogenic belt, which is a typical skarn tungsten ore deposit, contains multiple generations of garnet in skarn and sulfide-carbonate altered rocks. Garnet is a representative mineral in skarn deposit. The systematic research

收稿日期: 2023-04-18; 接受日期: 2023-12-04; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(2022YFS0465, 2022YFS0451); 国家自然科学基金项目(41302066); 西藏华钰矿业股份有限公司博士后基金(80303-SHX070)

作者简介: 吴明锴(1997-), 男, 矿物学岩石学矿床学专业硕士研究生, E-mail: 1074996706@qq.com; 通讯作者: 张刚阳(1982-), 男, 副教授, 从事固体矿产勘查的教学和研究, E-mail: zhanggangyang@163.com。

网络首发时间: 2024-02-01; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20240201.1031.001.html>

on garnet fills the gap of previous research and provides new data. The composition characteristics and ring band changes of garnet are often used to indicate the physical and chemical properties, migration and evolution, and the metallogenic process of the fluid. According to the alteration mineral combination and interpenetration relationship in field observation and indoor identification, garnet can be divided into three types from early to late: BR type (brown red), DB type (dark brown), and B type (brown) garnet. The garnet is mainly composed of grossularite, followed by andradite. Its formation is characterized by brown-red to dark brown to brown, which is accompanied by the decrease of grossularite component and the increase of andradite and spessartite components. All three types of garnet developed typical octagon and ring band characteristics under the microscope, with the characteristics of high calcium, low manganese and low magnesium components, showing the typical hydrothermal erosion into the cause. The high grossularite content of BR and DB indicates the relative reduction of the forming environment, whereas the increasing andradite content of type B indicates the trend of fluid evolution to oxidation environment. The REE content and $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+})$ ratio are indicating the relative reduction of the overall crystallization conditions. The garnet all showed the characteristics of depleted light rare earth, enriched heavy rare earth content, negative Eu content and gradually increasing content, indicating that the metallogenic hydrothermal fluid in the skarn stage is in relatively neutral conditions. The mass-like substitution mechanism of rare earth elements is mainly $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VIII}} + [\text{Z}^{3+}]^{\text{IV}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VIII}} + [\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ 及 $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VIII}} + [\text{Y}^{2+}]^{\text{VI}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VIII}} + [\text{Y}^{3+}]^{\text{VI}}$. By comparing the contents of garnet W and Sn in different types of polymetallic skarn deposits, the results showed that the content of garnet W and Sn in W mineralized deposits was significantly higher than that of non-W mineralized deposits, indicating that the W and Sn content of garnet had certain indicator significance for mineralization. Furthermore, elements U and Eu can dynamically reflect the redox conditions for mineral growth, the W-U and W- δEu relationship characteristics of garnet can be used as an indicator of different types of skarn W deposits.

Key words: skarn tungsten deposit; garnet; geochemical characteristics; metallogenic indications

Fund support: Sichuan Province Key Research and Development Program of China (2022YFS0465, 2022YFS0451); National Natural Science Foundation of China (41302066); Postdoctoral Fund of Tibet Huayu Mining Co., Ltd. (80303-SHX070)

矽卡岩型矿床是钨、锡等金属矿产的主要来源。有数据表明我国约 71% 的钨来源于矽卡岩型矿床 (Chang *et al.*, 2019)。西藏冈底斯成矿带是我国重要的多金属成矿带之一,在该带上已陆续发现有斑岩型、矽卡岩型、斑岩-矽卡岩型等成因类型的铜、钼、铅、锌、钨、铁、金、银等金属矿种 (丁帅等, 2014)。那阿钨矿床位于冈底斯成矿带东段,是代表性的矽卡岩型钨多金属矿床。前人对那阿钨矿床开展了矿床成因、成矿地质条件、成矿时代等方面的研究,认为燕山期重熔岩浆侵入碳酸盐地层,发生接触交代作用造成那阿矽卡岩型白钨矿床的形成 (何忠庠, 2016; 樊炳良等, 2017)。成岩成矿年代学研究限定了那阿复式岩体结晶时间与热液蚀变成矿的同期性,提出那阿成矿与洋壳俯冲构造背景有关的晚侏罗世岩浆活动相关 (陈曦, 2023)。

石榴子石是矽卡岩矿床中的一种代表性矿物,能有效揭示流体的物理化学属性、热液流体演化过

程,对不同金属类型矿床的成矿具有指示意义 (Yang *et al.*, 2020)。本文以那阿矽卡岩型钨多金属矿床中的石榴子石作为研究对象,在野外地质工作基础上,通过岩相学观察矿物组构等特征,结合电子探针 (EPMA) 和激光剥蚀电感耦合等离子质谱 (LA-ICP-MS) 测试手段进行原位成分分析,测定石榴子石主量、微量元素的含量,揭示其成分特征和形成环境,探讨稀土元素进入矿物晶格的机制,并对比分析不同金属类型矽卡岩矿床中石榴子石的微量元素含量特征,探讨石榴子石地球化学元素含量对于成矿的指示意义。

1 区域地质背景

那阿钨矿床位于藏东察隅县,拉萨地体的东北缘,构造演化上受到新特提斯洋壳北向俯冲和班公湖-怒江特提斯洋壳南向俯冲的制约 (图 1)。

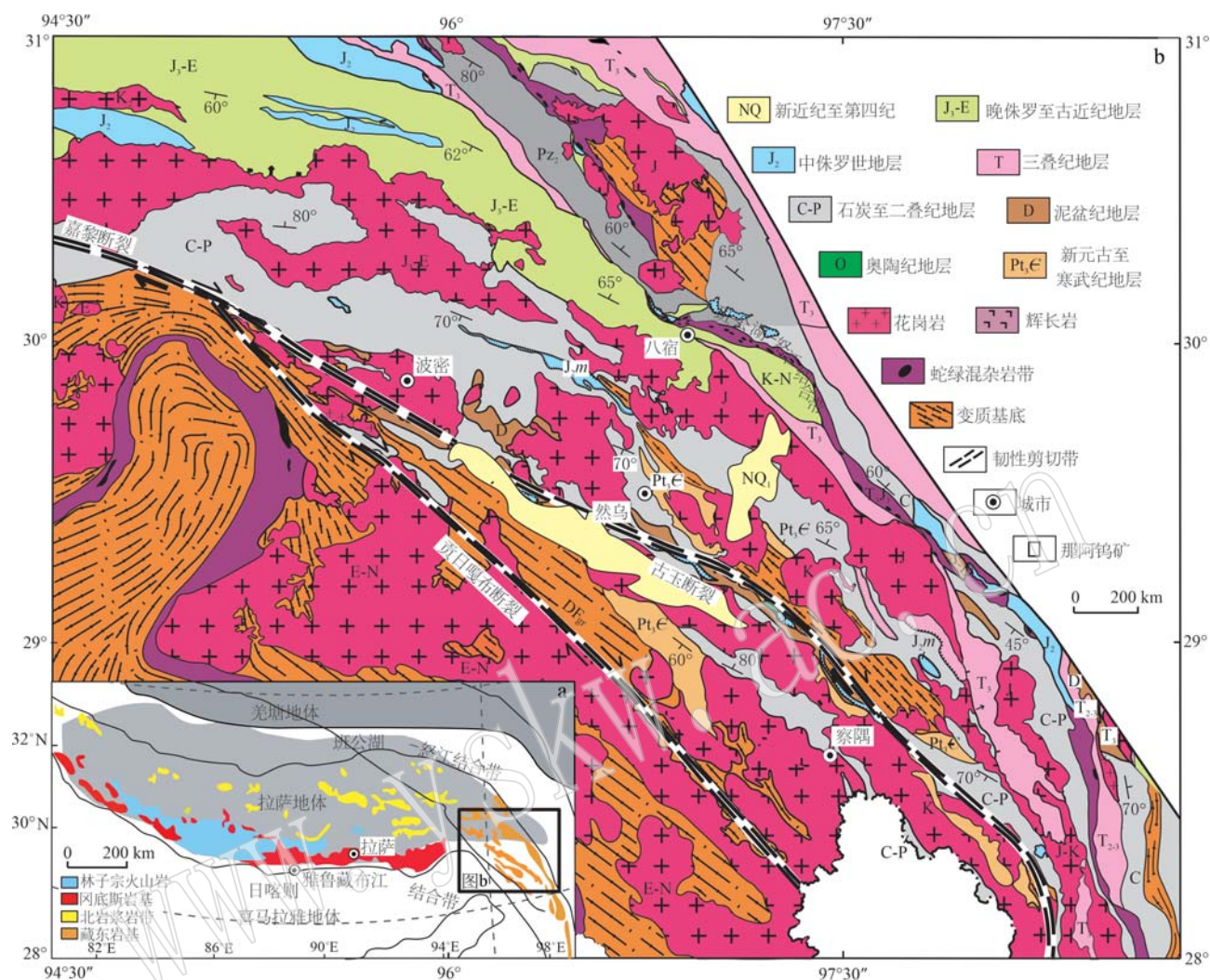


图1 藏南大地构造和拉萨地体岩浆岩分布简图(a)和波密-察隅地区地质图(b) (底图据李化启等, 2013 修改)

Fig. 1 Plot of geotectonics in southern Xizang and schematic diagram of magmatic rock distribution in Lhasa terrane (a) and geological map of Bomi-Chayu area (b) (modified after Li Huaqi *et al.*, 2013)

区域内地层出露有古-中元古界德玛拉岩群蛇躲岩组($Pt_{1-2}s$)、震旦系雅久组(Zy)、上石炭统来姑组(C_2lg)、下二叠统雄恩错组(P_1x)以及上三叠统确哈拉群谢巴组(T_3xb)。蛇躲岩组($Pt_{1-2}s$)为一套由巨厚的黑云片岩、二云片岩、石英片岩、板岩及大理岩、矽卡岩、变质石英砂岩组成的变质岩系;雅久组(Zy)为一套滨海-浅海相陆源碎屑岩,其岩性主要为变质砂岩、变质砾岩、板岩、片岩夹大理岩等;来姑组(C_2lg)主要为含砾板岩和含砾杂砂岩;雄恩错组(P_1x)为一套碳酸盐岩组合,主要由白云岩、灰岩组成;谢巴组(T_3xb)为一套中酸性火山喷发岩,包括安山岩、英安岩、凝灰岩、玄武安山岩、火山角砾岩等。

区域内的构造主要表现为受逆冲推覆及陆内走滑作用形成的断裂体系,包括东西向压性断裂、褶皱

和南北向张性断裂带以及北东、北西向走滑断裂。嘉黎走滑断裂是藏东区域最为显著的断裂构造,向南东延伸的贡日嘎布断裂和古玉断裂是研究区重要的大型构造(图1)。那阿钨矿床位于古玉断裂东北侧,周边出露的断裂构造主要为北西向、北北西向的罗卜拉卡断裂、木用断裂、俄玉断裂、古玉-明期断裂及近东西向的然莫日断裂(陈曦, 2023)。

因班公湖-怒江特提斯洋壳南向俯冲,拉萨地体形成了与俯冲相关的岛弧型岩浆岩、与加厚陆壳熔融相关的岩浆岩,共同造就了拉萨地体北缘复杂的岩浆活动和成矿作用(唐菊兴等, 2012)。藏东察隅岩体呈岩基状产出,其主体为白垩纪花岗岩类,其次是部分奥陶纪花岗岩和少量古新世早期花岗岩(李化启等, 2013)。察隅岩体中的白垩纪花岗岩类岩

性,主要为细中粒黑云母二长花岗岩脉、黑云母片麻状花岗岩和中粒二云母花岗岩,形成于 130 Ma 左右,被认为是在班公湖-怒江海洋岩石圈南向俯冲的地球动力学背景下,由俯冲带之上的幔源岩浆与重融的古老地壳混合,经历高度分异结晶形成的(朱弟成等, 2009)。

2 矿床地质特征

矿区出露的地层主要为古-中元古界德玛拉岩群蛇躲岩组($Pt_{1-2}s$),地层由底至顶岩性分别为灰色石榴子石二云母片岩;灰色钠长黑云片岩,夹薄层状大理岩,灰色厚层-块状糜棱岩化大理岩、灰色长石二云片岩、变质石英砂岩;深灰色长石黑云片岩、灰白色白云母石英片岩、浅灰色红柱石二云片岩,夹灰绿色方柱正长透辉大理岩;灰色薄层状石英角闪透辉大理岩、角闪透辉岩,夹深灰色富长石黑云片岩;灰色白云母石英片岩,夹薄层状大理岩及浅绿灰色黝帘石英透辉岩;灰色二云片岩、深灰色黑云母片岩。

矿区构造主要为断层构造,其次为地层层间发育的小揉皱及小褶曲。那阿矿区共发育北东、南北和北西向等 3 组方向的 8 条主要断裂,其中 F_1 、 F_8 、 F_9 、 F_{10} 断裂为北东向, F_2 断裂为近南北向,近北西向的为 F_4 、 F_5 和 F_6 断裂(图 2)。

矿区内大面积出露的岩浆岩为多期次侵入的复式杂岩体。依据岩石结构、矿物成分、粒度和产状的差异,可划分为粗粒黑云母花岗岩、中粒钾长花岗岩以及呈脉状产出的微细粒二长花岗岩脉、花岗斑岩脉、细晶岩脉、长英质脉和辉绿岩脉。

那阿矿区目前已发现钨矿体 8 个,矿体形态呈似层状、透镜状,产状与地层基本一致,主要倾向北东,倾角 $40^\circ \sim 70^\circ$ 之间。矿体厚度为数米至二十余米,走向延伸 150~1 300 m 之间。低品位钨矿体主要发育在石榴子石矽卡岩、透辉石石榴子石矽卡岩、绿帘石矽卡岩等中,见少量的浸染状白钨矿。高品位钨矿体均发育有丰富的团块状石英或脉状石英,白钨矿一般与石英共生,交代早阶段形成的石榴子石、辉石、透闪石等蚀变矿物(图 3a、3b)。

矿石结构主要有半自形-自形结构、他形粒状结构、包裹结构、乳滴状结构、交代残余结构等。矿石

的构造与其产出的位置关系密切,赋存于花岗岩和大理岩接触部位的矿石多呈块状构造、浸染状构造,沿着地层层间构造分布的矿石多为似层状构造、条带状构造、角砾状构造、细脉状等。矿石矿物主要为白钨矿,硫化物以黄铁矿为主,其次是辉钼矿、闪锌矿等以及微量的黄铜矿、磁黄铁矿等。脉石矿物主要为石榴子石、透辉石、硅灰石、透闪石、石英、方解石等,其次是绿帘石、绿泥石、萤石、云母、电气石等。

矿区蚀变类型主要为石榴子石化、透辉石化、硅化、方解石化,其次是硅灰石化、透闪石化、绿帘石化、绿泥石化、绢云母化等。与钨成矿作用密切的蚀变类型主要为硅化,其次是石榴子石化、透闪石化等(图 3c、3d)。

3 石榴子石矿物学特征

在野外观察和室内鉴定的蚀变矿物组合和穿插交代关系基础上,那阿钨矿床的热液成矿作用可划分为进变质阶段、退变质阶段、白钨矿-石英阶段、石英-硫化物阶段和方解石-石英-硫化物阶段等 5 个阶段。透辉石、石榴子石、透闪石、硅灰石等特征性矽卡岩矿物主要形成于进变质阶段和退变质阶段。

那阿钨矿床早期石榴子石形成于进变质阶段,以与块状透辉石共生为特征,通常呈褐红色粒状产出,镜下环带特征不明显或无。晚期石榴子石形成于退变质阶段,以与硅灰石-透闪石-阳起石等共生为特征,呈深棕色粗粒粒状产出,常交代早期石榴子石和透辉石。由此可将石榴子石从早到晚划分为 BR 型(棕红色)、DB 型(深棕色)及 B 型(棕色)等 3 类石榴子石(图 4)。

BR 型石榴子石产出透辉石矽卡岩中,多呈棕红色粒状分布,晶体形态较好,与深绿色透辉石共生。可见后期含白钨矿石英细脉及石英-方解石脉切穿矽卡岩。DB 型石榴子石产出于石榴子石矽卡岩中,呈深棕色粒状产出,晶体形态好,生长环带清晰,与透闪石及方解石共生。B 型石榴子石产出于透闪石矽卡岩中,多为棕色、浅棕黄色,呈不规则粒状分布,与草绿色透闪石、石英、白钨矿等共生。3 类石榴子石均表现出异常光性而非均质体特征,发育环带但发育程度不一致,处于退变质阶段的 DB 型和 B 型石榴子石环带显著发育。

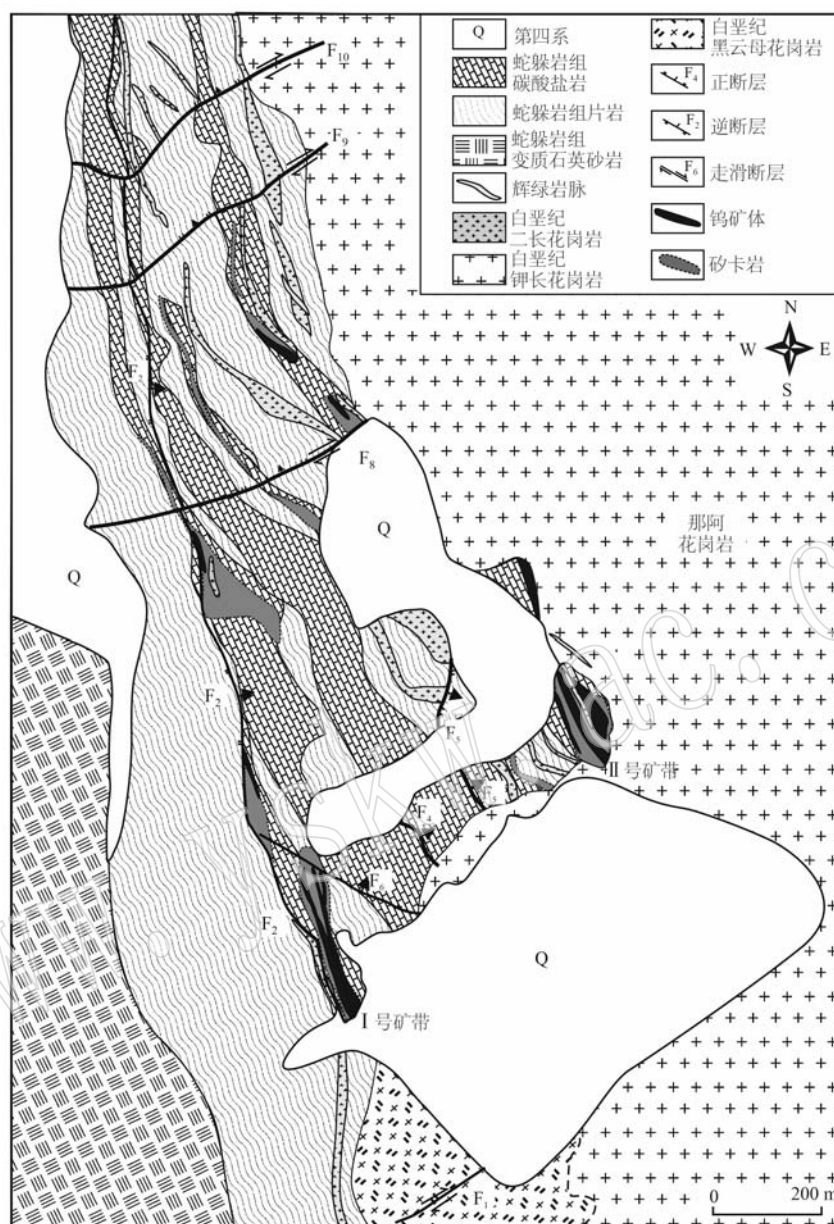


图2 那阿矿区地质简图(据樊炳良等, 2017 修改)

Fig. 2 Simplified geological map of Na'a ore district(after Fan Bingliang *et al.*, 2017)

4 分析测试方法及分析结果

4.1 分析测试方法

石榴子石的微区电子探针成分、背散射电子图像分析在西南石油大学地球科学与技术学院电子探针实验室完成。仪器型号为 JEOL-JXA8230,束斑直径 $10\ \mu\text{m}$,加速电压 $15\ \text{kV}$,电流 $20\ \text{nA}$,校准以天然矿物和合成纯氧化物为标准,使用 $\text{Na}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ 、 $\text{K}(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$ 、 $\text{Mg}(\text{MgCaSi}_2\text{O}_6)$ 、 $\text{Ca}(\text{MgCaSi}_2\text{O}_6)$ 、

$\text{Ti}(\text{TiO}_2)$ 、 $\text{Fe}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Al}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ 、 $\text{Si}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ 、 $\text{Cr}(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Mn}(\text{CaMnSi}_2\text{O}_6)$ 等国际 SPI 标样。

LA-ICP-MS 测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。仪器为安捷伦电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7900),相干 $193\ \text{nm}$ 准分子激光剥蚀系统 (GeoLas HD),激光能量 $80\ \text{mJ}$,频率 $5\ \text{Hz}$,激光束斑直径 $44\ \mu\text{m}$,微量元素校正标准样品为 NIST 610、BHVO-2G、BIR-1G、BCR-2G,具体分析条件及流程详见文献 Liu 等(2008)。

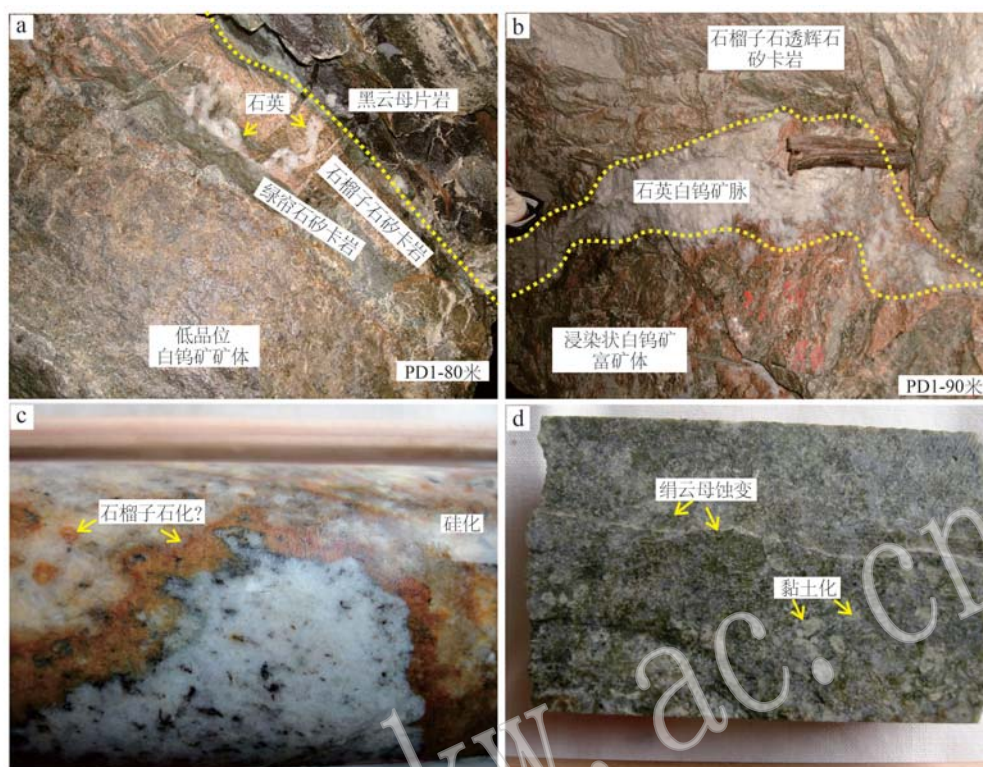


图 3 那阿钨矿床矿体产出及热液蚀变特征

Fig. 3 Ore body output characteristics and hydrothermal erosion characteristics of Na'a tungsten deposit

a—低品位钨矿体一般为石榴子石矽卡岩和绿帘石矽卡岩,缺乏强烈硅化蚀变;b—高品位钨矿体叠加强烈硅化蚀变,表现为石英-白钨矿脉穿切和交代石榴子石透辉石矽卡岩;c—花岗岩受到热液蚀变形成石榴子石化蚀变晕;d—强烈蚀变的花岗岩脉,发育绿泥石化、绢云母化、黏土化蚀变

a—low-grade tungsten ore bodies are generally garnet skarn and chlorite schist, lacking strong silicate alteration; b—the high-grade tungsten ore body is characterized by quartz-scheelite vein cutting and metasomatic garnet pyroxene schist; c—monzonitic granite by hydrothermal alteration to form a pomegranate son petrochemical erosion halo; d—the strongly altered monzonitic granite veins develop chloridite, sericite and clay alteration

4.2 分析结果

电子探针及 LA-ICP-MS 分析的石榴子石样品为透辉石矽卡岩(NA34)、石榴子石矽卡岩(NA10)及透闪石矽卡岩(NA29),分别代表成矿过程中从早到晚的 BR 型、DB 型和 B 型石榴子石,其主量及微量元素分析结果见表 1 和表 2。

4.2.1 主量元素特征

那阿钨矿床石榴子石的 SiO_2 、CaO 和 MgO 含量分别为 33.82%~37.82%、18.50%~35.74%、0.02%~0.20%, Al_2O_3 、MnO 和 FeO 分别为 15.52%~20.19%、1.70%~18.74%、4.80%~11.46%, TiO_2 含量均较低(<0.70%)。化学成分计算表明, BR 型石榴子石属于钙铝-钙铁榴石系列($\text{Gro}_{72.63}\text{And}_{26.31}\sim\text{Gro}_{49.36}\text{And}_{18.21}$), DB 型石榴子石属于钙铝-钙铁-锰铝榴石系列($\text{Gro}_{52.58}\text{And}_{45.63}\text{Spe}_{31.99}\sim\text{Gro}_{14.12}\text{And}_{25.90}\text{Spe}_{5.61}$), B 型石榴子石属于钙铝-钙铁-锰铝榴石系列

($\text{Gro}_{41.69}\text{And}_{38.10}\text{Spe}_{38.79}\sim\text{Gro}_{15.74}\text{And}_{20.56}\text{Spe}_{22.23}$)。

从 BR 型、DB 型到 B 型石榴子石,其表现出钙铝榴石端员的占比逐渐下降,平均组分分别为 63.1%、45.1%和 27.3%。钙铁榴石与锰铝榴石端员的占比逐渐上升特征(图 5),平均组分分别为 22.4%、35.9%和 32.2%及 10.2%、14.9%和 33.0%,与全球矽卡岩钨矿床特征类似,即早阶段石榴子石倾向于富 Al,晚阶段石榴子石相对富 Fe(Meinert, 1992; 张志远等, 2016)。

4.2.2 稀土及微量元素特征

那阿钨矿床中 3 种石榴子石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线均表现为左倾型配分曲线,呈亏损轻稀土元素而富集重稀土元素的特征(图 6)。

BR 型石榴子石稀土元素总量低, ΣREE 为 $3.39\times 10^{-6}\sim 13.24\times 10^{-6}$, LREE 为 $0.01\times 10^{-6}\sim 1.87\times 10^{-6}$, HREE 为 $1.82\times 10^{-6}\sim 12.77\times 10^{-6}$, LREE/HREE 值在

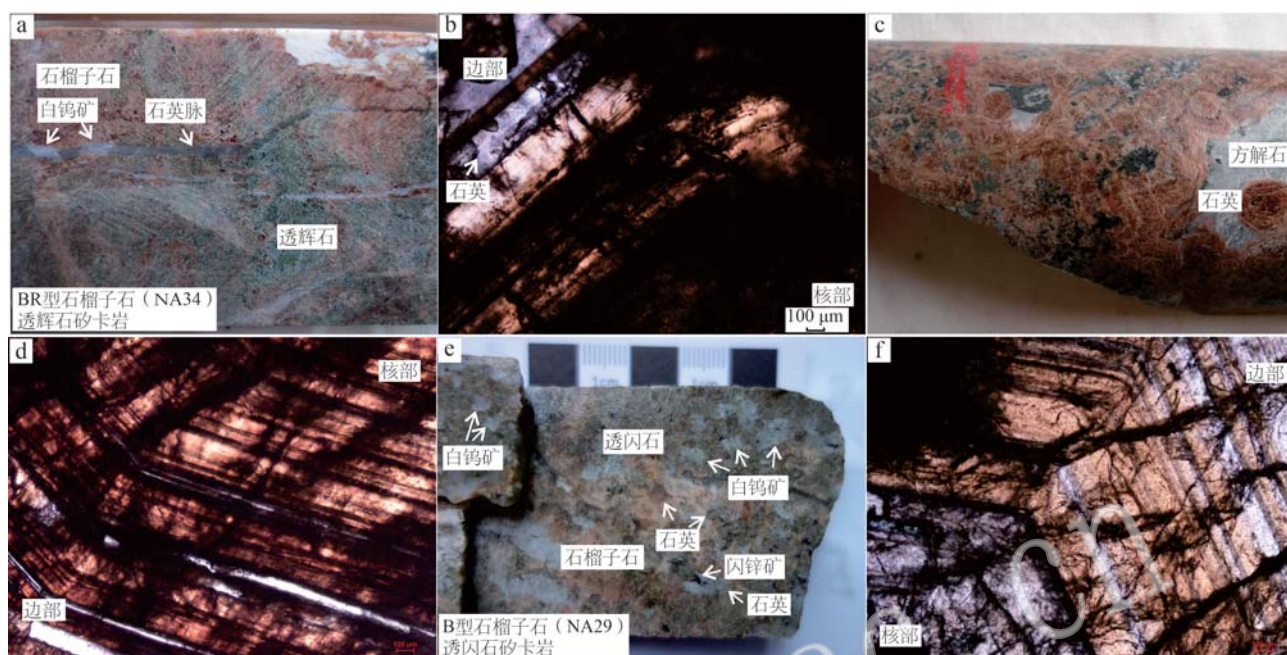


图4 石榴子石手标本及镜下特征

Fig. 4 Representative hand specimen photographs and photomicrographs

a—分布在透辉石砂卡岩中的BR型石榴子石,有晚期白钨矿石英脉穿切;b—BR型石榴子石,单偏光;c—分布在石榴子石砂卡岩中的DB型石榴子石;d—DB型石榴子石环带,单偏光;e—分布在含浸染状白钨矿透闪石砂卡岩的B型石榴子石;f—B型石榴子石环带,单偏光
a—scheelite disseminated in type BR garnet in diopside skarn veined by quartz; b—oscillatory zoning in type BR garnet, plane-polarized light; c—type DB garnet distributed in garnet skarn; d—oscillatory zoning in type DB garnet, plane-polarized light; e—scheelite disseminated in type B garnet; f—oscillatory zoning in type B garnet, plane-polarized light

0.01~1.03之间,有5个Eu负异常值, $\delta\text{Eu}=0.73\sim0.86$,有3个Eu正异常值, $\delta\text{Eu}=1.58\sim2.26$;具有明显的Ce负异常, $\delta\text{Ce}=0.20\sim1.00$ (图6a)。

DB型石榴子石稀土元素总量高, ΣREE 为 $19.81\times10^{-6}\sim154.57\times10^{-6}$,LREE为 $0.75\times10^{-6}\sim11.15\times10^{-6}$,HREE为 $17.53\times10^{-6}\sim143.42\times10^{-6}$,LREE/HREE值介于0.04~0.18之间,呈Eu负异常, $\delta\text{Eu}=0.47\sim0.82$,仅1个正值为1.18;Ce负异常, $\delta\text{Ce}=0.07\sim0.78$,仅1个正值为1.26(图6c)。

B型石榴子石稀土元素总量相对较高, ΣREE 为 $0.47\times10^{-6}\sim79.97\times10^{-6}$,LREE为 $0.07\times10^{-6}\sim7.05\times10^{-6}$,HREE为 $0.25\times10^{-6}\sim72.92\times10^{-6}$,LREE/HREE值在0.01~0.91之间, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值在0.04~0.22,B型石榴子石既呈现Eu负异常也呈现Eu正异常,有6个Eu负异常值分布在0.29~0.96;有5个Eu正异常值分布在1.00~1.51, $\delta\text{Eu}=0.29\sim1.51$;Ce异常也表现出相似的特征,有4个Ce正异常值分布在1.00~1.32间;有5个Ce负异常值分布在0.43~0.93之间, $\delta\text{Ce}=0.43\sim1.32$ (图6e)。

对于成矿金属元素,石榴子石样品显著富集Sn,较为富集W和Zn,相对亏损Cu、Mo和Pb。其中,Sn元素含量为 $3.82\times10^{-6}\sim140.69\times10^{-6}$,平均为 39.8×10^{-6} ;W元素含量为 $0.16\times10^{-6}\sim4.62\times10^{-6}$,平均为 1.3×10^{-6} ;Zn元素含量为 $10.2\times10^{-6}\sim36.2\times10^{-6}$,平均为 14.5×10^{-6} ;Cu、Mo和Pb元素含量平均值分别为 0.18×10^{-6} 、 0.04×10^{-6} 、 0.08×10^{-6} 。微量元素原始地幔标准化蛛网图呈多峰谷模型,3类石榴子石总体表现为富集Rb、Ba、Th、U,而相对亏损K、Sr、P、Ti的特征(图6b、6d、6f)。

5 讨论

5.1 石榴子石成因

石榴子石成因大致可归为岩浆型、转熔型和变质型等三大成因类型(Lackey *et al.*, 2012; 孟繁聪等, 2018; 曾令森等, 2019)。岩浆型石榴子石主要从硅酸质岩浆中结晶而成,一般以铁铝榴石和镁铝榴石为主;转熔型石榴子石是由变沉积岩中黑云母

表 1 那阿钨矿石榴子石主量元素电子探针分析结果表

$w_B/\%$

Table 1 Results of electron probe analysis of main elements in garnet from Na'a tungsten mine

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Total	Al	Fe ³⁺	And	Spe	Gro	Other
NA34C-1	37.26	0.63	18.35	7.13	2.85	0.03	33.44	99.69	1.67	0.5	24.73	6.11	65.91	3.25
NA34C-2	37.62	0.46	19.06	6.04	2.42	0.03	34.15	99.78	1.73	0.44	21.79	5.16	70.33	2.71
NA34C-3	37.32	0.5	19.38	5.76	1.7	0.03	35.09	99.78	1.75	0.48	23.24	3.6	70.65	2.51
NA34C-4	37.25	0.5	19.33	5.97	1.92	0.02	34.79	99.78	1.75	0.48	23.61	4.06	69.53	2.8
NA34C-5	37.82	0.51	19.5	6.22	2.12	0.03	33.57	99.77	1.76	0.37	18.21	4.53	72.63	4.63
NA34C-6	36.99	0.36	19.26	6.54	9.91	0.06	26.66	99.78	1.77	0.41	20.15	21.45	52.85	5.55
NA34C-7	37.04	0.5	19.05	6.65	7.23	0.04	29.25	99.76	1.74	0.44	21.62	15.57	58.08	4.73
NA34C-8	36.75	0.4	18.7	7.53	9.88	0.06	26.43	99.75	1.73	0.47	23.12	21.42	49.36	6.09
NA34C-9	36.86	0.22	18.27	8.42	7.38	0.05	28.51	99.71	1.68	0.54	26.31	15.92	51.48	6.29
NA34C-10	37.74	0.29	19.14	6.26	2.01	0.03	34.32	99.79	1.73	0.44	21.85	4.28	70.57	3.3
NA10-1	35.36	0.09	19.25	6.96	4.2	0.02	34.01	99.89	1.75	0.8	38.01	8.65	50.61	2.73
NA10-2	35.24	0.08	18.29	7.58	8.43	0.04	30	99.66	1.68	0.81	38.6	17.7	41.07	2.63
NA10-3	35.09	0.25	18.04	8.38	7.32	0.04	30.54	99.66	1.66	0.84	39.82	15.37	41.27	3.54
NA10-4	36.94	0.54	16.98	8.45	7.53	0.16	28.95	99.55	1.57	0.58	28.42	16.43	51.47	3.69
NA10-5	34.85	0.61	19.34	7.11	2.73	0.07	35.01	99.72	1.75	0.81	38.47	5.61	52.58	3.34
NA10-6	33.82	0.16	17.08	11.27	14.99	0.12	22.13	99.57	1.61	0.96	45.63	31.99	14.12	8.26
NA10-7	35.38	0.13	17.65	8.78	9.38	0.05	28.27	99.64	1.63	0.8	38.28	19.93	37.69	4.11
NA10-8	35.98	0.18	18.68	7.52	4.86	0.03	32.46	99.71	1.7	0.71	33.88	10.2	52.32	3.6
NA10-9	37.39	0.16	17.99	7.92	5.39	0.15	30.69	99.69	1.65	0.53	25.9	11.62	57.78	4.71
NA10-10	36.15	0.18	18.61	7.51	5.52	0.08	31.64	99.69	1.7	0.67	32.47	11.65	51.97	3.92
NA29-1	36.43	0.1	15.52	10.52	10.15	0.02	26.83	99.57	1.45	0.77	37.49	22.23	36.83	3.45
NA29-2	36.36	0.09	16.21	10.01	17.37	0.12	19.45	99.61	1.53	0.62	30.36	38.79	24.59	6.26
NA29-3	36	0.06	16.89	9.42	15.94	0.06	21.32	99.69	1.59	0.66	32.18	35.04	27.1	5.67
NA29-4	36.29	0.24	18.94	11.46	12.97	0.2	19.48	99.58	1.78	0.42	20.56	28.58	33.74	17.13
NA29-5	36.04	0.06	16.87	9.54	17.35	0.12	19.66	99.64	1.59	0.63	30.69	38.39	24.34	6.58
NA29-6	35.78	0.06	15.96	10.44	15.55	0.08	21.77	99.64	1.51	0.76	37.1	34.22	23.49	5.19
NA29-7	36.37	0.24	18.89	10.4	10.04	0.08	23.57	99.59	1.76	0.48	23.23	21.86	41.69	13.23
NA29-8	35.17	0.3	16.56	9.96	15.39	0.08	22.2	99.66	1.56	0.79	38.1	33.53	23.09	5.27
NA29-9	35.77	0.15	17.14	9.47	16.83	0.1	20.15	99.61	1.62	0.64	31.31	37.06	24.81	6.82
NA29-10	35.57	0.1	16.33	10.27	14.75	0.08	22.53	99.63	1.54	0.77	37.53	32.24	24.76	5.47
NA29-11	35.43	0.1	16.09	10.55	18.74	0.13	18.5	99.54	1.53	0.74	36.15	41.55	15.74	6.58

注：NA34C 为 BR 型石榴子石典型样品，NA10 为 DB 型石榴子石典型样品，NA29 为 B 型石榴子石典型样品；以 12 个氧原子为基准计算的阳离子数；And—钙铁榴石；Gro—钙铝榴石；Spe—锰铝榴石。

脱水熔融而成,具有源岩与熔体相混合的特征,一般以铁铝榴石、镁铝榴石及锰铝榴石为主;变质型石榴子石主要在不同类型岩石的变质作用过程中形成(付建刚等, 2021),多为钙质系列石榴子石。其中,热液蚀变成因的石榴子石,即常见矽卡岩产出的石榴子石主要属于钙铁铝榴石,即不同比例的钙铝榴石-钙铁榴石固溶体,不含或含有少量镁铝榴石和锰铝榴石的固溶体(Gaspar *et al.*, 2008)。

岩相学特征表明,那阿石榴子石在镜下均可见典型八边形特征,发育有显著的生长环带(图 4),表现出典型热液蚀变成因石榴子石的特征。矿物主量元素地球化学特征表明,BR、DB、B 型石榴子石中

MnO 平均含量分别为 7.0%、4.7%、15%,呈相对低锰成分;CaO 平均含量分别为 31.6%、30.4%、21.4%;MgO 的平均含量均小于 1%,呈高钙、低锰和低镁成分,也表现出典型热液蚀变成因石榴子石的特征。

5.2 石榴子石形成环境

石榴子石在矽卡岩矿床的早期阶段形成,其地球化学特征可清楚地揭露成矿早期流体的性质和成矿的物理化学条件等(张志远等, 2016)。矽卡岩型钨矿床中不同样品石榴子石的成分变化范围极大,主要反映了矽卡岩原岩及流体成分的多样性,而同一样品内的成分差异则主要反映微小尺度对应的宏观矽卡岩化过程(姚远等, 2013)。

表2 那阿钨矿石榴子石微量元素 LA-ICP-MS 分析结果表
Table 2 LA-ICP-MS analysis results of trace elements in garnet from Na'a tungsten mine

 $w_B/10^{-6}$

样号	W	Cu	Zn	Pb	Nb	Ta	Zr	U	Sn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	
NA34C-1	0.42	0.37	12.6	—	11.2	0.32	11.40	0.09	13.5	0.01	0.02	0.01	0.12	0.18	0.15	
NA34C-2	1.24	0.54	11.7	—	15.8	0.43	54.00	0.26	48.0	0.01	—	0.02	0.23	0.90	0.33	
NA34C-3	0.80	0.00	10.8	0.04	16.9	0.40	41.20	0.15	44.2	—	—	—	0.08	0.40	0.34	
NA34C-4	1.15	0.04	11.8	—	18.8	0.39	56.50	0.09	44.8	—	0.01	0.01	0.11	0.53	0.22	
NA34C-5	1.81	—	13.3	—	26.7	0.50	37.60	0.10	28.4	—	0.01	0.01	0.07	0.65	0.26	
NA34C-6	0.54	0.26	14.1	0.02	24.7	1.04	11.20	—	28.8	—	0.02	—	—	0.13	0.06	
NA34C-7	0.67	0.53	13.2	0.03	14.2	0.81	16.20	0.01	44.2	—	—	—	—	—	0.04	
NA34C-8	0.49	—	12.1	0.01	11.6	0.84	5.87	—	35.1	—	0.02	—	—	—	—	
NA34C-9	0.28	0.26	12.8	0.04	0.7	0.03	1.65	0.03	10.8	—	0.01	—	0.77	0.01	0.08	
NA34C-10	0.29	0.52	12.5	—	3.4	0.60	6.78	0.08	11.5	0.01	0.01	0.03	0.51	0.73	0.58	
NA10-1	1.47	0.24	14.1	—	89.5	1.99	52.50	1.09	66.9	0.01	—	0.01	0.36	3.63	1.92	
NA10-2	1.52	0.33	14.3	0.08	52.7	2.37	25.30	0.76	54.9	0.02	0.01	0.01	0.76	7.68	2.67	
NA10-3	1.31	—	15.1	0.16	36.9	1.78	15.20	0.78	25.7	0.02	0.07	0.03	0.67	1.62	0.76	
NA10-4	1.87	0.10	13.6	0.22	116.0	8.87	37.00	1.47	124.0	0.02	0.01	0.01	0.31	1.53	1.18	
NA10-5	2.28	—	17.4	0.08	56.8	4.72	21.40	0.47	17.2	—	0.03	—	0.04	0.47	0.20	
NA10-6	4.16	—	17.8	0.15	19.7	1.46	14.30	1.43	24.0	0.01	0.01	0.01	0.14	0.57	0.31	
NA10-7	1.23	0.37	13.3	0.26	45.4	3.61	16.00	0.99	46.6	0.01	0.05	0.02	0.61	4.46	1.23	
NA10-8	0.40	0.25	13.0	0.07	76.0	8.41	14.30	0.57	37.2	0.01	0.02	0.02	0.53	3.45	1.40	
NA10-9	0.70	0.17	13.8	0.19	60.4	5.37	16.50	0.75	49.6	—	0.02	0.01	0.45	3.52	1.04	
NA10-10	0.87	0.00	11.6	0.14	76.8	5.95	19.90	0.70	51.4	0.02	0.05	0.01	0.41	4.27	1.48	
NA29-1	4.62	—	10.2	—	44.8	3.16	44.40	2.09	18.9	0.01	0.06	0.02	0.69	3.83	2.43	
NA29-2	0.92	0.01	13.5	0.12	32.0	3.92	3.82	0.73	31.1	0.16	0.27	0.04	0.57	1.11	0.61	
NA29-3	3.81	0.41	15.2	0.05	26.6	0.94	8.19	0.40	4.9	0.00	0.01	0.01	0.03	0.11	0.06	
NA29-4	0.16	0.02	36.2	0.13	3.0	0.57	1.85	0.04	3.8	0.02	0.02	0.01	—	0.62	0.17	
NA29-5	0.42	—	14.7	0.22	39.3	1.87	2.90	0.43	22.8	0.18	0.49	0.07	0.33	0.53	0.17	
NA29-6	0.77	0.08	11.3	0.10	32.3	1.90	3.81	0.62	28.1	0.01	—	0.01	0.34	0.72	0.34	
NA29-7	0.28	0.06	20.5	0.10	3.9	1.45	2.08	0.22	17.3	0.04	0.04	—	0.22	1.62	0.49	
NA29-8	1.87	0.43	13.5	0.06	60.4	6.26	14.30	0.08	16.0	—	—	—	—	0.07	0.00	
NA29-9	0.65	0.28	14.8	0.03	53.8	2.05	5.95	0.22	135.0	0.01	—	—	—	0.11	0.06	
NA29-10	1.54	0.04	14.0	0.04	53.7	2.55	2.72	0.56	9.3	0.05	0.09	0.02	0.18	0.38	0.17	
NA29-11	0.39	0.18	16.8	0.09	22.5	2.11	2.55	0.46	141.0	0.04	0.07	0.01	0.36	0.79	0.23	
样号	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Y	δEu	δCe	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE
NA34C-1	1.97	0.63	3.98	0.75	2.39	0.30	2.36	0.38	1.71	27.00	0.77	0.52	13.24	0.47	12.77	0.04
NA34C-2	1.50	0.18	0.73	0.13	0.20	0.02	0.26	0.02	1.64	4.44	0.86	1.00	4.52	1.48	3.04	0.49
NA34C-3	1.07	0.21	0.90	0.13	0.38	0.04	0.34	0.05	1.98	4.05	1.58	0.93	3.92	0.81	3.11	0.26
NA34C-4	1.38	0.15	0.53	0.07	0.25	0.05	0.06	0.02	1.96	3.45	0.80	0.85	3.39	0.88	2.51	0.35
NA34C-5	1.86	0.27	1.37	0.20	0.42	0.08	0.35	0.05	2.15	6.83	0.73	0.69	5.61	1.00	4.60	0.22
NA34C-6	0.37	0.12	1.00	0.24	0.65	0.07	0.81	0.08	0.86	6.81	0.85	0.73	3.55	0.21	3.34	0.06
NA34C-7	0.41	0.15	1.67	0.46	0.89	0.18	0.95	0.09	1.48	12.90	—	—	4.83	0.04	4.80	0.01
NA34C-8	0.15	0.06	1.52	0.42	0.90	0.13	0.99	0.13	0.95	11.30	—	—	4.32	0.01	4.31	0.00
NA34C-9	1.35	0.20	2.12	0.43	1.28	0.24	1.06	0.16	0.12	16.50	2.26	—	7.00	0.17	6.83	0.02
NA34C-10	1.00	0.08	0.48	0.05	0.06	0.01	0.15	—	0.34	1.74	2.07	0.20	3.70	1.87	1.82	1.03
NA10-1	14.26	3.34	24.98	4.54	11.26	1.16	6.95	0.99	1.84	185.00	0.82	0.07	73.40	5.94	67.50	0.09
NA10-2	39.21	8.98	56.95	8.06	17.54	1.85	9.39	1.44	1.32	404.00	0.47	0.14	155.00	11.20	143.00	0.08
NA10-3	6.23	1.10	5.76	0.71	1.57	0.18	1.73	0.27	1.34	31.80	0.73	0.77	20.70	3.16	17.50	0.18
NA10-4	6.14	0.98	8.21	1.27	4.19	0.75	6.08	0.98	3.06	64.10	1.18	0.28	31.60	3.04	28.60	0.11
NA10-5	1.69	0.45	4.19	0.98	3.49	0.81	6.25	1.22	1.16	45.30	0.68	0.69	19.80	0.75	19.10	0.04
NA10-6	4.92	1.30	11.20	2.65	7.61	1.04	8.03	1.40	0.46	98.90	0.56	0.23	39.20	1.04	38.10	0.03
NA10-7	14.64	3.05	17.61	2.71	6.46	0.78	4.55	0.75	0.90	122.00	0.47	0.78	56.90	6.39	50.50	0.13
NA10-8	19.45	3.84	25.07	3.56	9.19	0.81	4.83	0.84	1.08	143.00	0.52	0.47	73.00	5.42	67.60	0.08
NA10-9	11.28	1.79	9.05	1.26	3.14	0.39	2.39	0.40	0.90	53.40	0.50	—	34.70	5.05	29.70	0.17
NA10-10	12.61	2.12	11.62	1.49	3.43	0.38	2.36	0.44	1.21	64.90	0.62	1.26	40.70	6.24	34.50	0.18
NA29-1	15.64	3.23	24.74	4.52	13.29	1.54	8.63	1.33	1.68	162.00	0.96	1.01	80.00	7.05	72.90	0.10
NA29-2	1.74	0.21	1.20	0.22	0.74	0.10	0.70	0.10	0.33	11.30	1.35	0.82	7.79	2.76	5.02	0.55
NA29-3	—	0.02	0.12	0.02	0.06	0.01	0.03	—	0.27	0.64	1.51	0.93	0.47	0.22	0.25	0.91
NA29-4	4.84	1.53	11.60	2.44	7.86	1.15	7.48	1.13	0.35	104.00	0.29	0.43	38.90	0.84	38.00	0.02
NA29-5	0.85	0.11	0.88	0.09	0.46	0.06	0.57	0.10	0.24	7.47	0.79	1.09	4.91	1.78	3.13	0.57
NA29-6	0.72	0.09	0.48	0.05	0.29	0.05	0.10	0.01	0.27	4.07	1.46	1.00	3.22	1.42	1.79	0.79
NA29-7	6.07	1.38	9.89	1.98	7.21	1.27	9.05	1.53	0.49	89.50	0.48	0.70	40.80	2.41	38.40	0.06
NA29-8	0.50	0.22	2.51	0.53	2.03	0.32	2.47	0.44	1.08	25.30	1.00	—	9.11	0.07	9.03	0.01
NA29-9	0.39	0.18	2.97	0.81	2.96	0.59	5.07	0.73	0.33	32.60	0.93	—	13.90	0.19	13.70	0.01
NA29-10	0.34	0.10	0.62	0.15	0.57	0.16	0.96	0.16	0.23	5.92	1.42	0.74	3.95	0.89	3.06	0.29
NA29-11	1.02	0.16	0.96	0.15	0.72	0.17	0.73	0.21	0.19	9.28	0.79	1.32	5.63	1.50	4.12	0.36

NA34C 为 BR 型石榴子石典型样品, NA10 为 DB 型石榴子石典型样品, NA29 为 B 型石榴子石典型样品; — 为低于检测限。

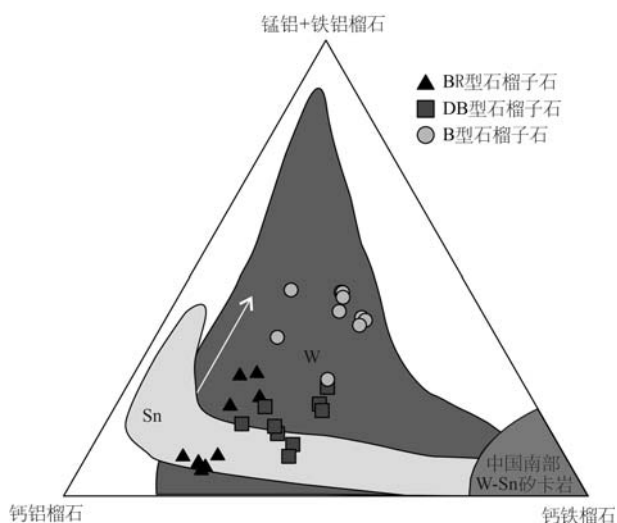


图5 石榴子石三角分类图[底图据 Meinert(1992)修改, 中国南部 W-Sn 来源于 Chen *et al.*, 1992]

Fig. 5 End-members of garnet(modified by Meinert, 1992, the data of South China W-Sn are from Chen *et al.*, 1992)

5.2.1 氧化还原条件

Fe 在相对氧化的条件下主要以三价形式(Fe^{3+})存在,形成钙铁榴石和透辉石;在相对还原的条件下则主要以二价形式(Fe^{2+})形成钙铝榴石和钙铁辉石(刘晓菲等, 2014; 彭惠娟等, 2014),故钙铁榴石常形成于氧化环境,而钙铝榴石则通常形成于还原环境(Lu *et al.*, 2003)。通常矽卡岩矿床中发育的钙铁榴石-透辉石-硅灰石矿物共生组合,表明在干矽卡岩阶段流体呈高氧逸度的特点(郭欣然等, 2019),但本文测得的 BR 和 DB 型石榴子石主要为钙铝-钙铁榴石固溶体,且钙铝榴石含量高,表明流体为相对还原的环境;B 型石榴子石主要为钙铁-锰铝-钙铝榴石固溶体,且钙铁榴石含量相对高,表明此时流体有向氧化环境演化的趋势。但那阿石榴子石的 ΣREE 与 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al})$ 值整体表现出一定程度的负相关关系(图 7a),表明石榴子石整体是在相对还原的环境下结晶形成的(赵盼捞等, 2018)。

5.2.2 pH 值

中性-碱性环境最利于形成钙铁榴石,而酸性环境是钙铝榴石形成的最有利条件;近于平衡的钙铁-钙铝榴石端员组分的石榴子石则形成于相对中性的条件(梁祥济, 1994; Lu *et al.*, 2003)。在中性条件下,石榴子石的稀土元素配分模式为轻稀土元素亏损、重稀土元素富集,呈现 Eu 负异常或无异常;而在中-弱酸性条件下,石榴子石稀土元素的配分模式受

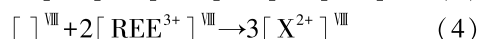
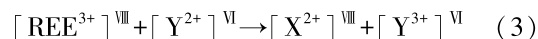
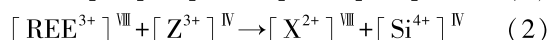
Cl⁻ 的控制更多,其存在能显著增强除 REE^{3+} 外的可溶 Eu^{2+} 的稳定性,并引起明显的正 Eu 异常及富集轻稀土元素、亏损重稀土元素的地球化学特征(Gaspar *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2016)。

那阿钨矿 BR 型、DB 型和 B 型等 3 类石榴子石均表现出相对平衡的钙铁-钙铝榴石端员组分,且稀土元素均表现出轻稀土元素亏损、重稀土元素富集及 Eu 负异常的特征(图 6)。其中 BR 型石榴子石 LREE 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1.87 \times 10^{-6}$, HREE 为 $1.82 \times 10^{-6} \sim 12.77 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu} = 0.73 \sim 0.86$; DB 型石榴子石 LREE 为 $0.75 \times 10^{-6} \sim 11.15 \times 10^{-6}$, HREE 为 $17.53 \times 10^{-6} \sim 143.42 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu} = 0.47 \sim 0.82$; B 型石榴子石 LREE 为 $0.07 \times 10^{-6} \sim 7.05 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.25 \times 10^{-6} \sim 72.92 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu} = 0.29 \sim 0.96$ 。3 类石榴子石的稀土元素特征表明在矽卡岩阶段成矿热液流体为相对中性条件。

5.3 石榴子石稀土元素分配及取代机制

石榴子石的内部晶体结构及其化学组成,通常记录了岩浆-热液流体的演化过程,是示踪成矿流体成分、性质和环境变化的重要手段(王伟等, 2016; 纪敏等, 2018)。稀土元素在石榴子石与熔体或流体之间的分配系数在铝质和钙质榴石系列中都表现为 $\text{HREE} > \text{LREE}$ (Irving, 1978)。稀土元素主要以表面吸附、吸收、类质同象替代和固溶体间填隙物等方式进入石榴子石(Gaspar *et al.*, 2008)。因价态和离子半径的制约,REE 以类质同象的形式进入石榴子石晶格中时只能占据八面体的位置替代 X^{2+} ,且只能是半径较小的 HREE 进入(姚远等, 2013),故石榴子石具有 HREE 富集的左倾斜型配分模式。

石榴子石的晶体化学式一般为 $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$,其中 X 位为占据十二面体位置的二价阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Fe^{2+})或一价阳离子(Na^+ 、 K^+); Y 位为占据八面体位置的三价阳离子(Al^{3+} 、 Cr^{3+} 或 Fe^{3+})和四价阳离子(Zr^{4+} 、 Ti^{4+}); Z 位主要为占据四面体位置的 Si(Meinert, 1997)。稀土取代的电荷平衡可通过以下 4 种取代机制达成(Enami *et al.*, 1995; Carlson, 2012; Tian *et al.*, 2019):



其中, X^{2+} 主要为 Ca^{2+} , X^{+} 代表 Na^+ , Z^{3+} 代表 Al^{3+} 或 Fe^{3+} , Y^{3+} 通常为 Al^{3+} , Y^{2+} 代表 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} , $[\text{X}]$ 表示 X^{2+}

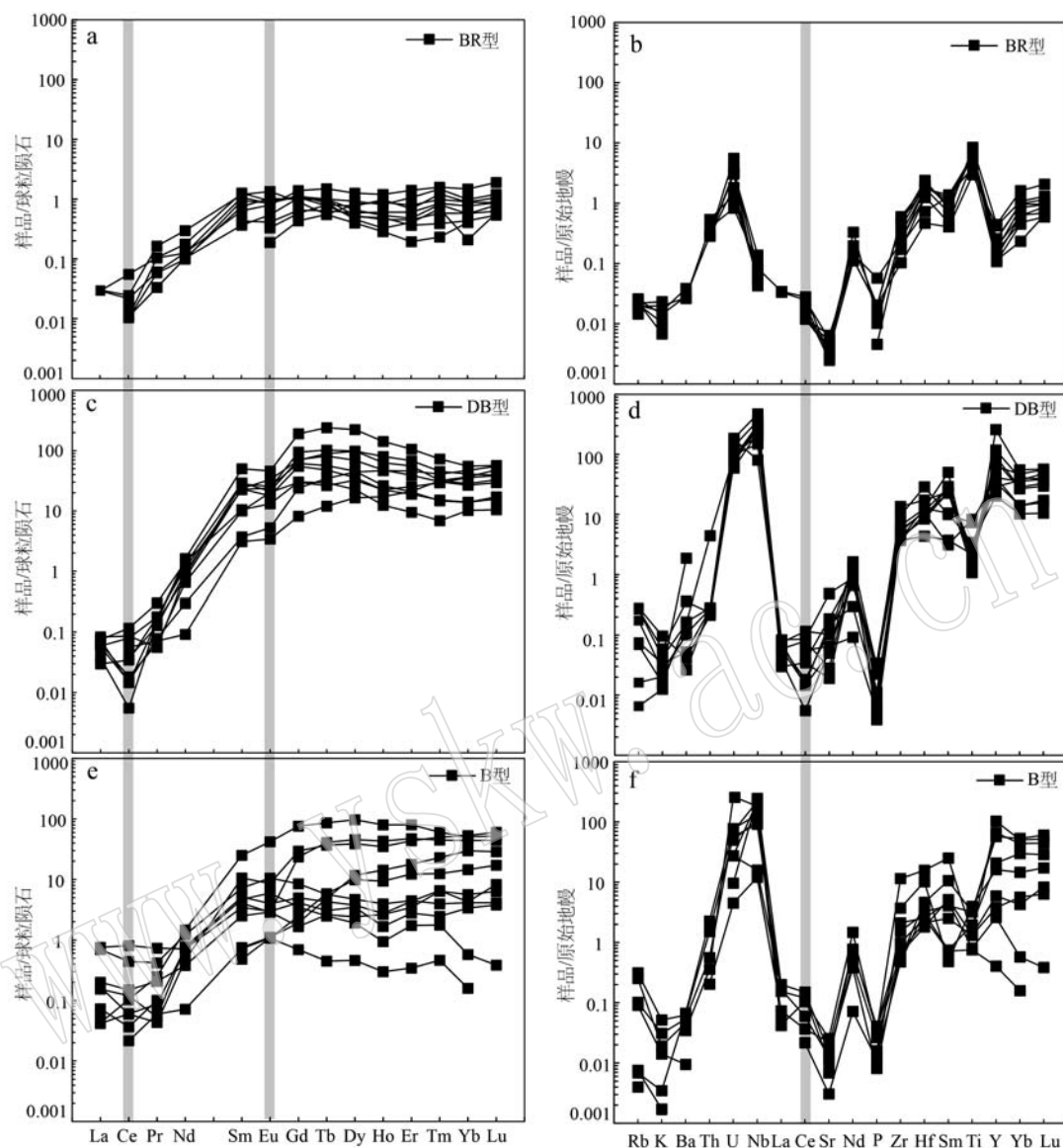


图6 石榴子石稀土元素配分模式图及微量元素标准化蛛网图(标准化值据 Sun and McDonough, 1989)
Fig. 6 Chondrite-normalized REE and standardized spiderweb diagram of trace elements distribution patterns for different types of garnet from the Na'a deposit (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

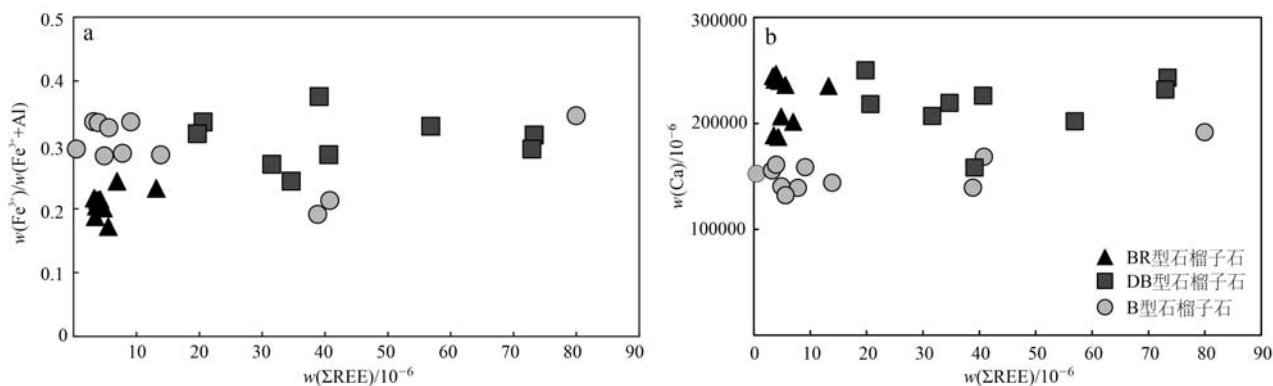


图7 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al})-\Sigma\text{REE}$ (a)及 $\text{Ca}-\Sigma\text{REE}$ (b)关系图
Fig. 7 Diagrams of $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Al})-\Sigma\text{REE}$ (a) and $\text{Ca}-\Sigma\text{REE}$ (b)

位的空缺(尤其是 Ca^{2+} 的空缺), VIII、VI 和 IV 为配位数。

因类质同象替代过程需要保持离子价态守恒, 故 Eu^{2+} 可以直接替代 X^{2+} , 而 REE^{3+} 则主要通过上述 4 种取代机制进入石榴子石晶格。 REE^{3+} 通过机制(1)进入石榴子石可形成含 Na 石榴子石 (Enami *et al.*, 1995)。但那阿石榴子石的 Na_2O 含量(平均为 0.002%) 远低于中国东部苏鲁地体火成片麻岩中含 Na 石榴子石 (Na_2O 含量高达 0.37%) (Enami *et al.*, 1995), 表明那阿石榴子石的 Na_2O 含量太低, 不能使电荷完全平衡。此外, Na 与 REE^{3+} 含量无明显相关关系, 进一步说明取代进入石榴子石的 REE^{3+} 没有完全遵循机制(1)的替代。机制(2)为将三价阳离子取代到四面体位置进行电荷补偿 (Xu *et al.*, 2016)。DB 型石榴子石中 Al 与 REE^{3+} 含量的近似正相关, Fe^{3+} 与 REE^{3+} 含量的近似负相关表明 DB 型石榴子石的取代方式主要为机制(2); BR 型石榴子石 Al 与 REE^{3+} 负相关, Fe^{3+} 与 REE^{3+} 呈正相关表明 BR 型石榴子石的主要取代方式也为机制(2); B 型石榴子石 Al 与 REE^{3+} 呈正相关, Fe^{3+} 与 REE^{3+} 呈负相关表明 B 型石榴子石的取代方式也包括机制(2) (图 8a、8b)。同时, B 型、BR 型石榴子石的 Mg-

ΣREE 的正相关性(图 8c、8d)表明机制(3)是 REE^{3+} 取代 B 型石榴子石中元素的方式之一 (Carlson, 2012)。那阿石榴子石的 Ca- ΣREE 没有显著相关性 (图 7b), 表明机制(4)不是关键的取代机制。因此, 机制(2)是 DB 型石榴子石的主要替代机制, 而 BR 型、B 型石榴子石的主要替代机制是机制(2)和(3)。

Y 是一种特殊的稀土元素, 在平衡体系中与 REE 呈正相关关系; 在非平衡体系中则与 REE 无正相关性, 且会导致石榴子石富集 LREE (Gaspar *et al.*, 2008)。若 REE^{3+} 和 Y 取代石榴子石仅受晶体化学(如耦合取代机制)控制, 则应观察到 REE^{3+} 与 Y 以及 Ca 的强的相关性 (Dziggel *et al.*, 2009)。那阿三种类型石榴子石稀土元素总量均与 Y 存在正相关关系, 均未与 Ca 表现出相关性 (图 8d、图 7b), 反映了从 BR 型到 DB 型再到 B 型石榴子石的结晶过程整体处于平衡状态, 即水岩反应程度相对稳定, 处于相对封闭的热液系统 (Park *et al.*, 2017a), 矽卡岩主要为交代矽卡岩(渗透) (Meinert *et al.*, 2005), 而封闭体系石榴子石以富 Al 为特征 (Gaspar *et al.*, 2008)。那阿石榴子石端员组分以钙铝榴石为主, 符合这一特征。

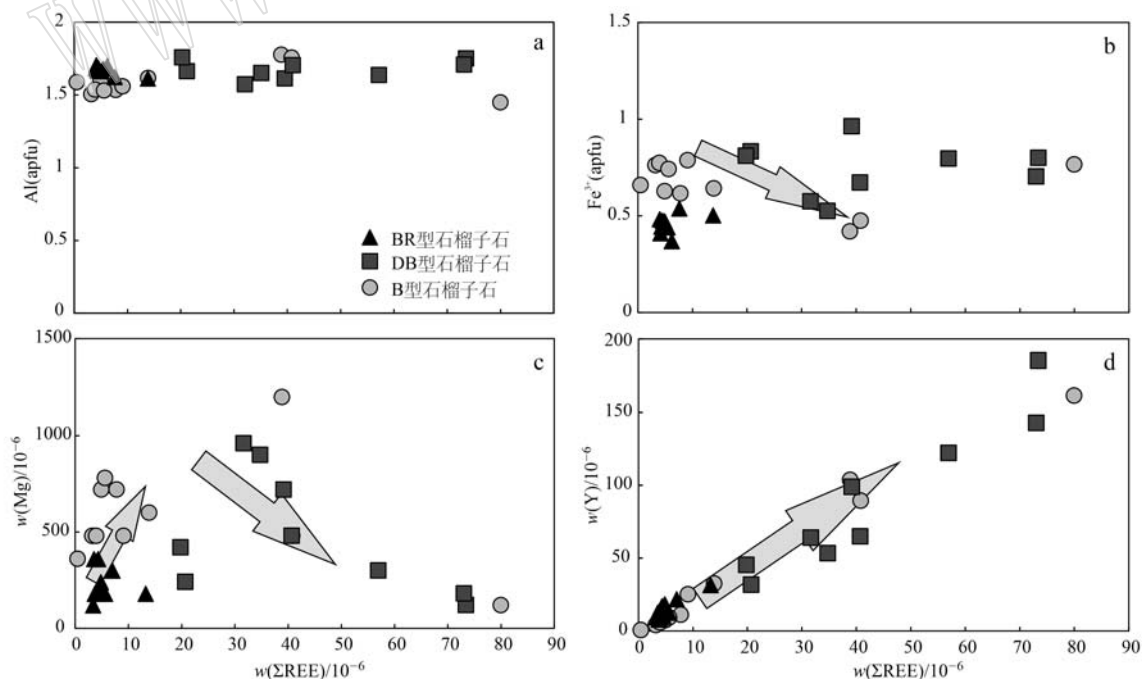


图 8 石榴子石中 REE 取代方式

Fig. 8 Plots of total ΣREE with Al, Fe^{3+} , Mg, and Y of the garnet at Na'a skarn deposit

5.4 成矿意义

不同金属类型的矽卡岩矿床具有不同的石榴子石组分,反映了矿床中石榴子石组分与矿化类型之间的联系。前人研究表明,与 Mo 和 (Cu)-Mo 矿化有关的石榴子石组成以钙铝榴石为主,钙铁榴石含量仅为 13%~26%;与 Fe 矿化有关的石榴子石组成主要为钙铁榴石,其含量高达 77.5%~92.6%;与 Cu 矿化相关的石榴子石为钙铁-钙铝榴石的固溶体,其中钙铁榴石含量介于 30.64%~60.31%之间(艾永富等, 1981)。与 W(-Sn)矿化相关的矽卡岩中石榴子石属于钙铝-钙铁榴石固溶体,且钙铝榴石含量大多高于钙铁榴石(Tian *et al.*, 2019; 郁凡等, 2022)。那阿钨矿床中 3 种类型石榴子石属于钙铁-钙铝榴石系列,且钙铝榴石含量明显较钙铁榴石高,这与那阿钨矿床成钨矿化的特征一致。

那阿钨矿床中 3 类石榴子石中的 W 含量均较低,变化范围分别为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 1.81 \times 10^{-6}$ 、 $0.4 \times 10^{-6} \sim 4.16 \times 10^{-6}$ 、 $0.16 \times 10^{-6} \sim 4.62 \times 10^{-6}$,与前文矽卡岩中仅产出低品位矿体的描述相符。与其他矽卡岩型钨矿床中的石榴子石相比,那阿钨矿床 3 类石榴子石 W 含量显著较低,如新田岭 W 矿床中石榴子石中的 W 平均含量为 8.31×10^{-6} (郁凡等, 2022),黄沙坪 W-Sn 矿床中为 15.77×10^{-6} (赵盼捞等, 2018),红山 Cu-Mo-W-(Fe)矿床中约为 31.10×10^{-6} (Tian *et al.*, 2019),翠宏山 Fe-Mo-W-(Cu)矿床中约为 79.77×10^{-6} (Fei *et al.*, 2019),在韩国 Weondong W-Fe 矿床中高达 146.72×10^{-6} ,Sangdong W-Mo 矿床中高达 143.5×10^{-6} (Park *et al.*, 2017a, 2017b)。

Sn 元素能通过类质同象替代进入石榴子石晶格,因此 Sn 含量可以指示矽卡岩 W-Sn 矿床的含矿性。为了探讨石榴子石中 W、Sn 元素含量对矿床矿化金属类型的指示作用,以铁山 Fe-Cu 矿床进行了对比(图 9)。结果表明,含 W 矿化的矿床中石榴子石的 W 和 Sn 含量都高于不含 W 矿化的矿床,铁山 Fe-Cu 矿床石榴子石 W 含量仅为 1.83×10^{-6} (Wang *et al.*, 2019)。同时,结果显示那阿钨矿床石榴子石在一定程度上可指示 W 矿化,这与那阿钨矿床中石榴子石 W、Sn 含量特征相一致。

已有研究证明,与 Sn 矿化相关的矽卡岩型矿床通常形成于相对还原环境的条件,而与 Cu-Mo 矿化相关的矽卡岩型矿床则多形成于氧化环境(Meinert *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2019)。因变价元素 Eu 和 U 能动态反映矿物生长的氧化还原条件,故试图

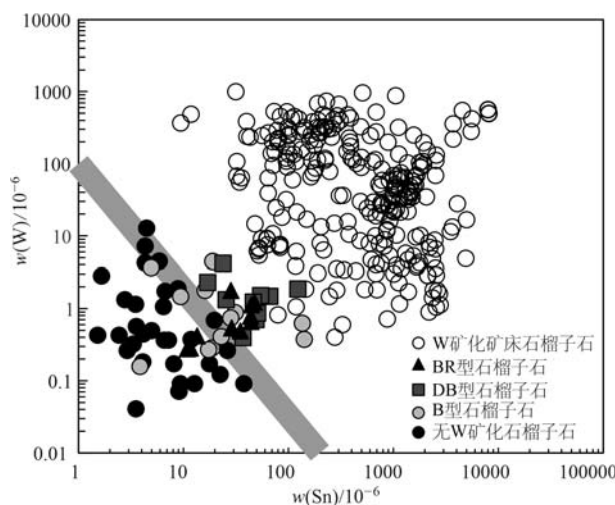


图 9 W-Sn 关系图

Fig. 9 Diagrams of W-Sn

W 矿化矿床石榴子石数据来源 Park *et al.*, 2017a, 2017b; 赵盼捞等, 2018; Fei *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2019; 无 W 矿化矿床石榴子石数据来源 Wang *et al.*, 2019

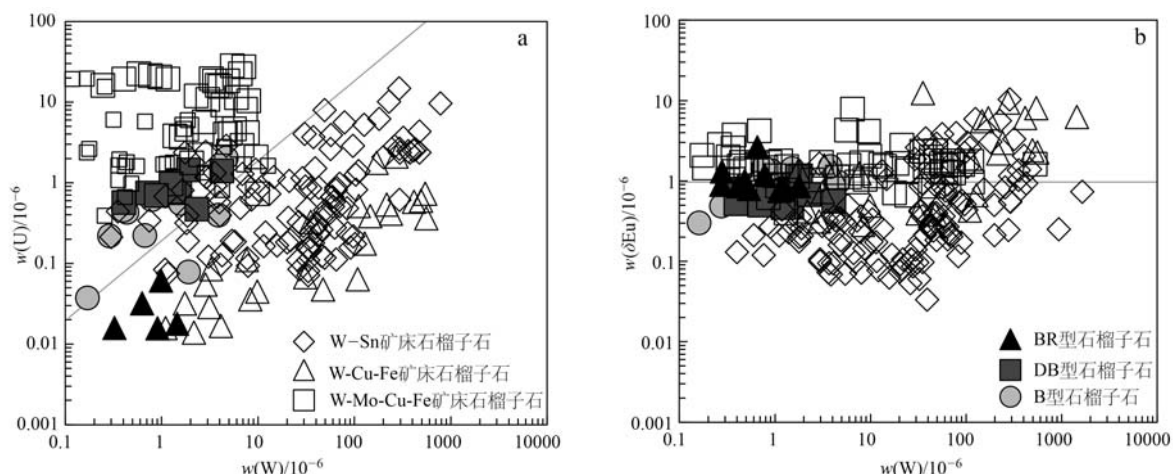
data source of garnet in W mineralized deposits: Park *et al.*, 2017a, 2017b; Zhao Panlao *et al.*, 2018; Fei *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2019; data source of garnet without W mineralized deposit: Wang *et al.*, 2019

通过二者来区分 W 矿化种类(Tian *et al.*, 2019)。如图 10a 所示,通过石榴子石中 U 和 W 含量的对比,可以明显地区分矽卡岩型 W-Mo-Cu-Fe 矿床、W-Mo-Fe 矿床以及 W-Sn 矿床。图 10b 显示石榴子石的 δEu 值在 W-Sn 矿床中通常小于 1,而在 W-Mo-Cu-Fe 矿床中多数大于 1。二者的 W 含量没有表现出较大差异,但借助 δEu 值的对比,可以被较好地区分开来。由此可知,矽卡岩型矿床中石榴子石的微量元素(如 W、Sn、U、Eu 等)对于不同类型的金属矿化具有一定的指示意义。

6 结论

本次通过分析研究那阿钨矿床中石榴子石的矿物学和地球化学特征,得出以下结论:

(1) 那阿钨矿床石榴子石均为钙铝-钙铁-锰铝榴石系列,呈高钙、低锰和低镁成分,为典型热液蚀变成因。BR 和 DB 型石榴子石主要为钙铝-钙铁榴石固溶体,且钙铝榴石含量高,表明流体为还原条件;B 型石榴子石主要为钙铁-锰铝-钙铝榴石固溶体,且钙铁榴石含量相对高,表明热液流体有向氧化环境演化的趋势。

图 10 U-W 关系图(a)和 δEu -W 关系图(b)Fig. 10 Diagrams of U-W (a) and δEu -W (b)数据来源: Park *et al.*, 2017a, 2017b; 赵盼捞等, 2018; Fei *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2019data source: Park *et al.*, 2017a, 2017b; Zhao Panlao *et al.*, 2018; Fei *et al.*, 2019; Tian *et al.*, 2019

(2) 那阿钨矿床石榴子石表现出亏损轻稀土元素、富集重稀土元素、Eu 整体负异常的特征,表明在矽卡岩阶段成矿热液流体为相对中性的酸碱环境。那阿矿床石榴子石中稀土元素的类质同象替代机制以 $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VII}} + [\text{Z}^{3+}]^{\text{IV}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VII}} + [\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$ 及 $[\text{REE}^{3+}]^{\text{VII}} + [\text{Y}^{2+}]^{\text{VI}} \rightarrow [\text{X}^{2+}]^{\text{VII}} + [\text{Y}^{3+}]^{\text{VI}}$ 为主。

(3) 那阿钨矿床石榴子石钙铝-钙铁榴石端员含量占比及 W-Sn 关系特征表明其对那阿钨矿床 W-Sn 成矿有一定程度的指示意义。矽卡岩型矿床中石榴子石的微量元素(如 W、Sn、U、Eu 等)对于不同类型的金属矿化具有一定的指示意义。

References

- Ai Yongfu and Jin Lingnian. 1981. The study of the relationship between the mineralization and the garnet in the skarn ore deposits[J]. Journal of Peking University (Natural Science Edition), (1): 83~90 (in Chinese with English abstract).
- Carlson W D. 2012. Rates and mechanism of Y REE, and Cr diffusion in garnet[J]. Am. Mineral, 97: 1598~1618.
- Chang Z S, Shu Q H and Meinert L. 2019. Skarn deposits of China [C]//Chang Z S and Goldfarb R J. Mineral Deposits of China. Littleton: Society of Economical Geologists, 189~234.
- Chen J, Halls C and Stanley C J. 1992. Tin-bearing skarns of South China: Geological setting and mineralogy[J]. Ore Geology Reviews, 7: 225~248.
- Chen Xi. 2023. Mineralization and Metallogenic Model of Na'a Tungsten Deposit in Eastern Tibet, China[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Ding Shuai, Tang Juxing, Zheng Wenbao, *et al.* 2014. Geological and garnet zoning characteristics of the Zhibula copper polymetallic deposit in Tibet and their significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(2): 294~306(in Chinese with English abstract).
- Dziggel A, Wulff K, Kolb J, *et al.* 2009. Significance of oscillatory and bell-shaped growth zoning in hydrothermal garnet: Evidence from the Navachab gold deposit, Namibia[J]. Chemical Geology, 262: 262~276.
- Einaudi M T, Meinert L D and Newberry R J. 1981. Skarn deposits[J]. Economic Geology, 75: 317~391.
- Enami M, Cong B, Yoshida T, *et al.* 1995. A mechanism for Na incorporation in garnet: An example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu terrane, eastern China[J]. Am. Mineral., 80: 475~482.
- Fan Bingliang, Lin Lujun and Ma Ziqi. 2017. Geological characteristics and metallogenic mechanism of the Naa skarn type W-polymetallic deposit in Cayu County, Tibet[J]. Modern Mining, 9(9): 18~23(in Chinese with English abstract).
- Fei X H, Zhang Z C, Cheng Z G, *et al.* 2019. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: A case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China[J]. American Mineralogist, 104: 1455~1468.
- Fu Jiangang, Li Guangming, Dong Suiliang, *et al.* 2021. Mineralogy study of garnet and indication of magma-hydrothermal process in the pale granite of Tibet[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 42(2): 288~299 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Guo Xinran, Gao Shunbao, Zheng Youye, *et al.* 2019. Mineralogical

- characteristics of Longgen skarn-type Pb-Zn deposit in Tibet and its geological significance[J]. *Geological Science and Technology Information*, 38(5): 31~45 (in Chinese with English abstract).
- He Zhongxiang. 2016. Geological and Geochemical Characteristics of Naa Tungsten Deposit, Chayu, Tibet[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Irving A. 1978. A review of experimental studies of crystal / liquid trace element partitioning[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 743~770.
- Ji Min, Zhao Xinfu, Zeng Liping, *et al.* 2018. Microtexture and geochemistry of garnets from Tonglushan skarn Cu-Fe deposit in the southeastern Hubei metallogenic province: Implications for ore-forming process[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(9): 2 716~2 732 (in Chinese with English abstract).
- Lackey J S, Romero G A, Bouvier A S, *et al.* 2012. Dynamic growth of garnet in granitic magmas[J]. *Geology*, 40(2): 171~174.
- Lee H Y, Chung S L, Wang J R, *et al.* 2003. Miocene Jiali faulting and its implications for Tibetan tectonic evolution[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3~4): 185~194.
- Li Huaqi, Xu Zhiqin, Wang Ruirui, *et al.* 2013. Petrogenesis and tectonic significance of the Late Jurassic granite discovered in the Bomi-Chayu region, eastern Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(6): 2 024~2 032 (in Chinese with English abstract).
- Liang Xiangji. 1994. Garnets of Grossular-Andradite Series: Their Character and Metasomatic Mechanism[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 13(4): 342~352 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xiaofei, Yuan Shunda, Shuang Yan *et al.* 2014. In situ LA-ICP-MS REE analyses of the skarn garnets from the Jinchuantang tin-bismuth deposit in Hunan Province, and their significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 163~177 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yi, Kong Zhigang, Chen Gang, *et al.* 2021. In-situ LA-SF-ICP-MS U-Pb dating of garnet from Guanfang tungsten deposit in southeastern Yunnan Province and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(3): 847~864 (in Chinese with English abstract).
- 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[J]. *Chemical Geology*, 257: 34~43.
- Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, *et al.* 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuoyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China[J]. *Econ. Geol.*, 98(5): 955~974.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits [J]. *Society of Economic Geologists*, 100: 299~336.
- Meinert L D. 1992. Skarns and skarn deposits[J]. *Geoscience Canada*, 19: 145~162.
- Meinert L D. 1997. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration[J]. *Exploration and Mining Geology*, 6(2): 185~208.
- Meng Fancong, Tian Guangkuo, Duan Xuepeng, *et al.* 2018. Evidence from Garnet for Genesis of Garnet-Cordierite-Granite in the Jinshui Kou Area, Eastern Segment of the East Kunlun Mountains[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(2): 192~204, 371 (in Chinese with English abstract).
- Park C, Choi W, Kim H, *et al.* 2017a. Oscillatory zoning in skarn garnet: Implications for tungsten ore exploration[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 1 006~1 018. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.003>
- Park C, Choi W, Kim H, *et al.* 2017b. Metasomatic changes during periodic fluid flux recorded in Granditgarnet from the Weondong W-skarn deposit, South Korea[J]. *Chemical Geology*, 451: 135~153
- Peng Huijuan, Li Hongying, Pei Rongfu, *et al.* 2014. Mineralogical characteristics and metallogeny of the Hongniu-Hongshan copper deposit in Zhongdian area, Yunnan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 237~256 (in Chinese with English abstract).
- 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 hydrothermal 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 [C]//Saunders A D and Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313~345.
- Tang Juxing, Duo Ji, Liu Hongfei, *et al.* 2012. Minerogenetic series of ore deposits in the east part of the Gangdise Metallogenic Belt[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 33(4): 393~410 (in Chinese with English abstract).
- Tian Z D, Leng C B, Zhang X C, *et al.* 2019. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 112: 103016. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103016>.
- Wang M F, Shang X Y, Zhang F C, *et al.* 2019. In-situ major and trace element chemistry of melanite from Tieshan Fe-Cu skarn deposit, Hubei Province, eastern China: Implications for hydrothermal fluid evolution[J]. *Ore Geology Reviews*, 111: 102996.
- Wang Wei, Wang Minfang, Liu Kun, *et al.* 2016. The current status and prospects of the study of garnet in skarn for hydrothermal fluid evolution tracing and mineralization zoning[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 147~161 (in Chinese with English abstract).
- Xu J, Ciobanu C L, Cook N J, *et al.* 2016. Skarn formation and trace elements in garnet and associated minerals from Zhibula copper deposit, Gangdise Belt, southern Tibet[J]. *Lithos*, 262: 213~231.
- Yang Y L, Ni P, Wang Q, *et al.* 2020. In situ LA-ICP-MS study of garnets in the Makeng Fe skarn deposit, eastern China: Fluctuating fluid flow, ore-forming conditions and implication for mineral exploration

- [J]. *Ore Geology Reviews*, 126:103725.
- Yao Yuan, Chen Jun, Lu Jianjun, *et al.* 2013. Composition, trace element and infrared spectrum of garnet from three types of W-Sn bearing skarns in the South of China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(3): 315~328 (in Chinese with English abstract).
- 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/OL]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 78~90 (in Chinese with English abstract). doi: 10.18654/1000-0569/2022.01.06
- Zeng Lingsen, Zhao Linghao, Gao Li'e, *et al.* 2019. Magmatic garnet from Mid-Miocene co-genetic high Sr/Y granite and leucogranite from the Himalayan orogenic belt, southern Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(6): 1 599~1 626 (in Chinese with English abstract).
- Zhang R X and Yang S Y. 2016. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in electron probe microanalysis[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 22(6): 1 374~1 380. doi: org/10.1017/s143192761601182x.
- Zhang Zhiyuan, Xie Guiqing, Zhu Qiaobao, *et al.* 2016. Mineralogical characteristics of skarns of Caojiaba large tungsten deposit in central Hunan Province and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 35(2): 335~348 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Panlao, Yuan Shunda and Yuan Yabin. 2018. Geochemical characteristics of garnet in the Huangshaping polymetallic deposit, southern Hunan; Implications for the genesis of Cu and W-Sn mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(9): 2 581~2 597 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Dicheng, Mo Xuanxue, Wang Qiquan, *et al.* 2009. Petrogenesis of highly fractionated I-type granites in the Chayu area of eastern Gangdese, Tibet: Constraints from zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopes[J]. *Sci. China Ser. D—Earth Sci.*, 39(7): 833~848 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 艾永富, 金玲年. 1981. 石榴石成分与矿化关系的初步研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), (1): 83~90. doi:10.13209/j.0479-8023.1981.010.
- 陈曦. 2023. 藏东那阿钨矿床成矿作用和成矿模式研究[D]. 成都: 成都理工大学.
- 丁帅, 唐菊兴, 郑文宝, 等. 2014. 西藏知不拉铜多金属矿床地质、石榴子石分带特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 33(2): 294~306.
- 樊炳良, 吝路军, 马子奇. 2017. 西藏察隅县那阿砂卡岩型钨多金属矿床地质特征及成矿机制[J]. 现代矿业, 9(9): 18~23.
- 付建刚, 李光明, 董陆亮. 2022. 等. 西藏拉隆穹隆淡色花岗岩中石榴子石矿物学研究及对岩浆-热液过程的指示[J]. 沉积与特提斯地质, 42(2): 288~299.
- 郭欣然, 高顺宝, 郑有业, 等. 2019. 西藏龙根铅锌矿床砂卡岩矿物学特征及其地质意义[J]. 地质科技情报, 38(5): 31~45.
- 何忠庠. 2016. 西藏察隅县那阿钨矿地质地球化学特征[D]. 成都: 成都理工大学.
- 纪敏, 赵新福, 曾丽平, 等. 2018. 鄂东南铜绿山矿床石榴子石显微结构及微区成分对成矿过程的指示[J]. 岩石学报, 34(9): 2 716~2 732.
- 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.
- 李化启, 许志琴, 王瑞瑞, 等. 2013. 藏东波密-察隅地区晚侏罗世花岗岩的成因及构造意义[J]. 岩石学报, 29(6): 2 024~2 032.
- 刘晓菲, 袁顺达, 双燕, 等. 2014. 湖南金船塘锡铋矿床石榴子石原位 LA-ICP-MS 稀土元素分析及其意义[J]. 岩石学报, 30(1): 163~177.
- 刘益, 孔志岗, 陈港, 等. 2021. 滇东南官房钨矿床石榴子石原位 LA-SF-ICP-MS-U-Pb 定年及地质意义[J]. 岩石学报, 37(3): 847~864.
- 孟繁聪, 田广阔, 段雪鹏, 等. 2018. 东昆仑东段金水口石榴堇青石花岗岩成因——石榴子石证据[J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(2): 192~204, 371.
- 彭惠娟, 李洪英, 裴荣富, 等. 2014. 云南中甸红牛-红山砂卡岩型铜矿床矿物学特征与成矿作用[J]. 岩石学报, 30(1): 237~256.
- 唐菊兴, 多吉, 刘鸿飞, 等. 2012. 冈底斯成矿带东段矿床成矿系列及找矿突破的关键问题研究[J]. 地球学报, 33(4): 393~410.
- 王伟, 王敏芳, 刘坤, 等. 2016. 砂卡岩中石榴子石在示踪热液流体演化和矿化分带中的研究现状及其展望[J]. 岩石矿物学杂志, 35(1): 147~161.
- 姚远, 陈骏, 陆建军, 等. 2013. 华南三类含钨锡砂卡岩中石榴子石的成分、微量元素及红外光谱[J]. 矿物学报, 33(3): 315~328.
- 郁凡, 舒启海, 曾庆文, 等. 2022. 湘南新田岭砂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.
- 曾令森, 赵令浩, 高利娥, 等. 2019. 喜马拉雅造山带中新世岩浆型石榴子石的矿物化学特征: 从高 Sr/Y 花岗岩到淡色花岗岩[J]. 岩石学报, 35(6): 1 599~1 626.
- 张志远, 谢桂青, 朱乔乔, 等. 2016. 湘中曹家坝大型钨矿床的主要砂卡岩矿物学特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 35(2): 335~348.
- 赵盼盼, 袁顺达, 原垠斌. 2018. 湘南黄沙坪多金属矿床石榴子石地球化学特征及其对 Cu 与 W-Sn 复合成矿机理的指示[J]. 岩石学报, 34(9): 2 581~2 597.
- 朱弟成, 莫宣学, 王立全, 等. 2009. 西藏冈底斯东部察隅高分异 I 型花岗岩的成因: 锆石 U-Pb 年代学、地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素约束[J]. 中国科学(D 辑: 地球科学), 39(7): 833~848.