

·综述与进展·

# 矽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

王 伟<sup>1</sup>, 王敏芳<sup>1,2</sup>, 刘 坤<sup>1</sup>, 郭晓南<sup>1,3</sup>

(1. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074; 2. 地质过程与矿产资源国家重点实验室 中国地质大学, 湖北 武汉 430074; 3. 河南省地矿局第二地质勘查院, 河南 许昌 461000)

**摘 要:** 热液型矿床形成过程中流体的组成、运移、演化及其矿质沉淀机制是矿床学研究的重点内容和难点。矽卡岩矿床中具有震荡环带结构的石榴子石完整记录了热液流体的性质、组成及演化过程, 这种震荡环带的出现暗示了不同成分系列的石榴子石对不同阶段热液流体成矿物化环境的特定选择性。石榴子石晶体元素化学分带现象是流体运移和矿物再沉淀过程周期性循环再现的结果, 对指示早期矽卡岩阶段热液流体中主、微量元素化学分带机制具有重要意义。不同成分系列、不同期次石榴子石的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量差异显著, 其对热液流体演化过程中氧化还原环境的变化具有较好的示踪作用; 相对主量元素而言, 微量元素在流体演化过程中具有更好的探针作用, 钙铝榴石常富集 Al、Ti、Zr、HREE 元素, 而钙铁榴石常富集 As、W、Mo、Fe、LREE 元素。借助 EMPA 和 LA-ICP-MS 技术对具震荡环带结构的石榴子石进行主、微量元素(包括稀土元素)的微区和原位分析是探讨成矿过程中流体组成和性质演化的重要手段, 其有可能揭示矿物生长机制、成矿环境以及成矿流体组成与性质的演化, 而这一地质信息对于全面理解矽卡岩型矿床的矿化分带及成矿作用非常重要。

**关键词:** 石榴子石; EMPA; 矽卡岩矿床; LA-ICP-MS; 流体演化

**中图分类号:** P578.94<sup>+</sup>7; P588.31<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2016)01-0147-15

## The current status and prospects of the study of garnet in skarn for hydrothermal fluid evolution tracing and mineralization zoning

WANG Wei<sup>1</sup>, WANG Min-fang<sup>1,2</sup>, LIU Kun<sup>1</sup> and GUO Xiao-nan<sup>1,3</sup>

(1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Second Institute of Geological Survey, Henan Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Xuchang 461000, China)

**Abstract:** The composition, migration and evolution of hydrothermal fluids as well as the precipitation mechanism are the essence and main difficulties in the study of hydrothermal deposit. Skarn deposit has long been one of the most important hydrothermal deposits in that hydrothermal fluid in this kind of deposit has complex evolution process with multiple stages. Diopside and garnet are the most typical minerals in skarn deposit. Garnets with oscillatory zoning have recorded the property, composition and evolutionary process of the fluids completely in skarn deposits, which suggests that the compositions of garnets of different series have a specific selectivity for physical and chemical environments of hydrothermal fluids at different stages. Chemical elements zoning of gar-

收稿日期: 2015-04-13; 接受日期: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41272097); 中国地质调查局项目(12120114016601); 中央高校基本科研业务费专项资金(CUG120702); 中国地质大学(武汉)教学实验室开放基金项目(SKJ2014010)

作者简介: 王 伟(1989-), 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业, E-mail: yt6757212@126.com; 通讯作者: 王敏芳(1980-), 女, 副教授, 硕士生导师, 现从事矿床学教学和研究工作, E-mail: wang\_minfang@163.com。

net result from periodic emersion between fluid mobility and mineral reprecipitation, which could indicate the mechanism of major and trace elements zoning in prograde skarn fluid. The values of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in different garnets vary remarkably, which plays an important role in tracing redox environment at the process of fluid evolution. In addition, trace elements constitute a more sensitive probe for detecting fluid evolution to some extent, which could reflect an important process in petrogenesis and metallogeny. The grossular is often enriched in Al, Ti, Zr and HREE; however, the andradite is enriched in As, W, Mo, Fe and LREE. In-situ electron microprobe analysis and LA-ICP-MS technology have played an important role in major and trace elements(including REE)analysis of garnets having oscillatory zoning in the process of ore-forming fluid evolution, which can reveal garnets growth mechanism, ore-forming environment and fluid property.

**Key words:** garnet; EMPA; skarn deposit; LA-ICP-MS; fluid evolution

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China(41272097); Project of China Geological Survey Project (12120114016601); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (CUG120702); Teaching Laboratory Open Fund of China University of Geosciences (Wuhan) (SKJ2014010)

石榴子石是矽卡岩型矿床中最典型的矽卡岩矿物之一,其化学成分通式为  $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$ ,其中 X 代表 2 价阳离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Y}^{2+}$  等, Y 代表 3 价阳离子  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$  等(何谋春等,2002)。目前按照其主要成分可分为铁铝榴石(Alm)、镁铝榴石(Prp)、锰铝榴石(Sps)、钙铁榴石(Adr)和钙铝榴石(Grs)等 5 个端员组分和各种系列石榴子石,通常矽卡岩矿床中石榴子石的主要化学端员组分为钙铁榴石和钙铝榴石。研究发现,石榴子石环带中元素分布特征及成分变化与其生成环境有关(邱瑞龙,1988)。近年来研究表明,矽卡岩型矿床中的石榴子石对示踪流体性质演变和金属矿化富集过程中的环境变化具有重要意义(谢玉玲等,2004;姚鹏等,2006;陈雷等,2012;靳纪娟,2012;张龙升,2013;彭惠娟等,2014)。

矽卡岩型铁-铜(金)-钼多金属矿床是我国铁、铜、钼及伴生铂族元素矿产资源最主要的来源之一(王敏芳等,2009,2010;周涛发等,2012;Wang *et al.*, 2014;王伟等,2015),在其接触交代成矿过程中热液流体的组成、性质和演化,对矿化富集及矿石品位起到至关重要的控制作用,因此获取成矿流体演化的地质信息不容忽视。目前对于矽卡岩型矿床成矿流体的研究多采用流体包裹体显微测温及群体包裹体成分测试的方法,但不同类型的流体包裹体在后期地质改造过程中的抵抗力不同,致使其测温数据波动范围较大,而爆裂法提取成分又难以有效地区分原生包裹体和次生包裹体,群体包裹体成分的测定大多是原、次生包裹体成分不同比例的混合,无法真实有效地还原成矿时的流体性质。石榴子石

作为矽卡岩型矿床中热液接触交代作用的产物,经常发育完整的结晶环带,这些环带记录了热液流体的演化过程,为示踪成矿流体组成、性质和环境变化提供了重要途径。到目前为止,前人对矽卡岩中的石榴子石的成分研究主要集中于主量成分(赵斌等,1983;Meinert *et al.*, 2005;姚磊等,2012;于玉帅等,2012;),仅有少数学者进行过微量元素的探索,而且主要采用的是颗粒群溶样法(赵斌等,1999;赵劲松等,2007;洪为等,2012),这种实验方法所得到的微量元素数据是石榴子石群体颗粒的混合值,无法示踪成矿流体演化过程的地质信息。

近年来,原位微区分析技术特别是激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)技术的发展不仅避免了繁琐的化学提纯分离流程(侯可军等,2013;康永建等,2014),而且可以对单颗石榴子石内部不同圈层的生长环带进行微区分析,从而揭示一些常规分析方法无法观测到的现象和规律,为颗粒内部成分的不均一性及元素地球化学特征提供了直观的地质证据,进而为示踪矽卡岩型矿床成矿流体的演化及矿化分带研究提供了新的思路和方法。

## 1 石榴子石元素化学分带特征

石榴子石的化学环带结构及其元素分带特征研究,对于示踪成岩成矿过程中热液流体的运移和富集机制具有重要意义。从石榴子石的核部到边部,不同的环带结构所表现出的化学元素富集特征均不相同,借助 EMPA 和 LA-ICP-MS 分析手段(Nishida, 1989),发现各元素呈线状、面状富集和渐变特征

(Brearley and Dingwell, 1985; Ulrich *et al.*, 2009)。研究表明, 流体的流动速率和矿物沉淀速率是影响石榴子石发生晶体化学成分分带的重要原因(Bau, 1991)。流体在流动过程中, 矿物会发生沉淀, 将导致流体通道发生阻塞, 因此逐渐形成高压流体系统, 直至压力达到极限时发生水压致裂效应, 从而产生新的高速流体, 进而继续发生运移和矿物再沉淀, 其在早期矽卡岩阶段呈周期性循环再现的特点。这样一个周而复始的流体运移和矿物沉淀过程, 必将导致石榴子石矿物出现晶体化学成分的分带。

Meinert 等(1997)认为石榴子石核部的元素和含量特征能够反映原岩主量元素的成分信息, 记录了流体在渗滤过程中的连续反应过程。在许多矽卡岩中, 核部的钙铝榴石具有较高含量的 Ca、Al、Ti、Mn, 相对贫 Fe 和 LREE(Nishida, 1989), 而边部的钙铁榴石往往亏损 Ca、Al、Ti、Mn、Zr、Y, 富集 Fe 和 LREE 以及各种成矿元素(W、Mo、As、Cu、Zn)(Jamtveit and Hervig, 1994)。从石榴子石的核部到边部, 不同成分系列的演变特征指示了成矿流体组分发生了改变。而各种元素在不同成分系列石榴子石中的相容性差异较大, 一方面反映了成矿流体中各类成矿元素的丰度有所差异, 另一方面也暗示了成矿元素在热液流体演化的不同阶段, 与其相结合的络合物的迁移能力可能会发生变化。就目前而言, 矽卡岩矿床中成矿元素与络合物迁移形式的研究多集中在 Fe、Cu 元素上(朱乔乔等, 2014; 任彩霞等, 2015), 而对其它成矿元素(如 W、Mo、Mn、Ag、Zn 等)的研究非常少见。此外, 当前的研究多是针对成矿流体演化的不同阶段对同一种成矿元素络合物[如  $\text{Na}(\text{FeCl})_4$  络合物]的迁移和富集的影响, 然而事实上在成矿流体演化的不同阶段, 与其成矿元素相结合的络合物的种类也有可能发生变化。例如, 在热液矿床中, 氧化、偏酸性、富氯的高温热液阶段, Pb 主要以  $\text{PbCl}_n^{2-n}$  ( $0 \leq n \leq 4$ ) 形式迁移; 中低温、贫氯、高还原硫的碱性热液阶段, Pb 主要以硫氢络合物形式迁移; 氧化、贫氯的强碱性( $\text{pH} > 7.5$ )的热液阶段, Pb 主要以羟基络合物形式迁移(陈贤等, 2015)。因此, 这方面的工作还需进一步深化和拓宽, 如采用 LA-ICP-MS、热电离质谱(TIMS)等原位微区测试方法获得成矿元素精确含量的同时, 采用离子色谱法、LA-ICP-MS 对单个流体包裹体成分测试相结合的方法获取不同阶段成矿流体中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离

子成分及含量, 有可能揭示石榴子石不同成分环带间各类成矿元素在热液流体中的迁移和富集机制。

Jamtveit 等(1993)在研究奥斯陆裂谷附近的接触变质带时, 提出矽卡岩中的石榴子石晶体化学微区分带现象能够记录成矿热液连续流动的过程。Gaspar 等(2008)研究发现, 变质成因和岩浆成因的石榴子石通常会出现 HREE 富集的模式, 具有高 Lu/Hf 值和高 Sm/Nd 值的特点, 通常多表现为富 Al(镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石)的特征, 很少有钙铁榴石( $\text{Fe}^{3+}$ )组分的存在, 而这一组分的石榴子石在矽卡岩系统中却经常出现。进一步的分析发现, 大部分矽卡岩系统中的石榴子石核部多富集钙铝榴石(Grs), 向边部多富集钙铁榴石(Adr)。富 Fe 端员的钙铁榴石镜下呈均质性的特点, 而富 Al 端员的钙铝榴石常常并非等轴晶系, 表现为非均质的特征(Ciobanu and Cook, 2004)。大多数石榴子石从核部向边部过渡的过程中形成钙铁榴石, 同时也伴随出现高 As、W 含量的特点(Ray *et al.*, 1992)。此外, 研究还发现继续向石榴子石边缘过渡就会出现 As、W 含量反而降低的现象, 这反映了成矿热液演化后期大气降水的混入而致使成矿热液不断被稀释, 导致 As 和 W 的含量呈现缓慢下降的趋势。但是, 也并不能排除是否是热液流体在深部发生沸腾作用所致。当然, 也有部分学者发现了成分均一的石榴子石以及环带变化趋势不同的石榴子石(Einaudi and Burt, 1982; 任涛等, 2010), 因此, 可以看出石榴子石从核部到边部, 其成分并不具有统一的变化趋势, 而与其生长过程中的物理化学环境及流体演化过程息息相关。

## 2 石榴子石中主量元素特征对流体氧化还原环境的指示意义

矽卡岩型矿床中钙铝榴石和钙铁榴石两个端员系列的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量差异较大, 并且成矿过程中不同期次石榴子石的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量也存在明显差异(郑震等, 2012; 田明君等, 2014)(图 1), 其对流体演化过程中氧化还原环境的变化具有较好的指示意义。尤其是发育震荡环带的石榴子石颗粒, 其不同环带间的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量变化显著, 这种环带变化与石榴子石形成时的温度无关, 却与流体成分变化有关, 其是在特定氧化还原环境下石榴子石-流体相互作用的微观记录(Jamtveit *et al.*, 1993)。

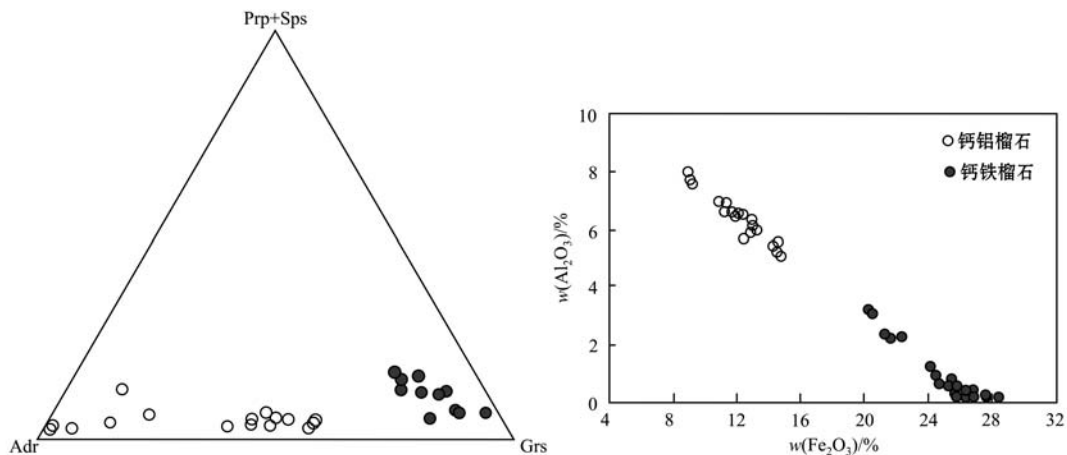
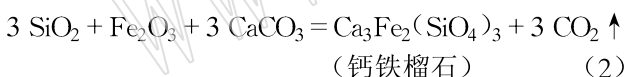
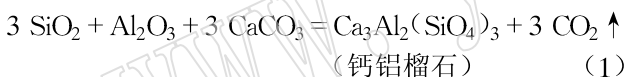


图 1 矽卡岩矿床石榴子石主量元素成分图解(据 Meinert *et al.*, 2005)

Fig. 1 Composition diagram of garnet from skarn deposit(after Meinert *et al.*, 2005)

Yardley 等(1991)早在 1991 年就指出石榴子石-流体相互作用会引起  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  活度发生变化,即  $a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Al}^{3+}}$  的变化,此时石榴子石若形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  交替变化的震荡环带,则暗示成矿流体发生过多次周期性沸腾作用。在矽卡岩矿床的早期矽卡岩阶段,钙铝榴石和钙铁榴石的形成过程可用(1)和(2)反应式表示:



大量实验岩石学证据表明在上式接触交代反应过程中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要来自于硅酸盐侵入岩或长英质砂岩、凝灰岩,  $\text{CaCO}_3$  主要来自碳酸盐围岩,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  则主要来自于岩浆出溶热液。石榴子石环带中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的震荡变化模式可能暗示岩浆出溶热液并非均一流体,在成岩向成矿转化阶段的出溶热液很有可能以幕式溶出的形式与碳酸盐岩交代反应,而不太可能以连续均匀的形式产出。因此,也正是在岩浆向热液演化的晚期阶段,出溶热液不断补给早期出溶热液,使得成矿热流体中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浓度发生动态调整,因而导致石榴子石颗粒中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  震荡环带交替出现。

碳酸盐矿物的动力学实验研究表明(石平方等, 1986),在偏酸性的弱还原条件下,易生成钙铝榴石,而且溶液 pH 值越低,则越有利于碳酸盐矿物从围岩中萃取更多的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ,因此进一步降低了出溶热液中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的浓度,成矿流体中的氧逸度也随

之降低;反之,在碱性相对氧化的条件下,易形成钙铁榴石,溶液 pH 值的升高,制约了碳酸盐矿物萃取出成矿溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ,却为 Fe 质的富集提供了条件。例如,在长江中下游多金属成矿带鄂东南矿集区的铁山铁铜矿床矽卡岩中的石榴子石环带发育,从其核部到边部,  $\text{Fe}^{3+}$  的阳离子个数呈现先升高后缓慢降低的演变趋势,其暗示了成矿流体从早期到晚期,氧化性先逐渐增强而后又渐呈还原性的变化趋势(笔者未发表资料),其成矿热液的 pH 值极有可能遵循先升高后降低的变化轨迹。此外,高雪等(2014)对滇西红牛矽卡岩铜矿床石榴子石环带成分研究时发现,从核部到边部,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  减少,暗示在石榴子石形成早期为低氧逸度环境,形成过程中氧逸度增高,成矿流体中 Fe 含量逐渐升高导致边部形成的石榴子石富含 Fe 质。费详惠等(2014)在研究张家洼矽卡岩铁矿时指出,单颗粒的石榴子石环带中  $\text{SiO}_2$  和 CaO 整体含量变化范围较小的特征能够指示岩浆来源稳定性问题,不同期次不同系列石榴子石间  $\text{SiO}_2$  和 CaO 含量较大幅度的变动可能暗示岩浆侵位并非一次性简单就位过程,多期次岩浆侵入的混合扰动过程更有可能造成  $\text{SiO}_2$  和 CaO 含量的大幅变动。

矽卡岩石榴子石中  $\text{Fe}^{2+}$  具有较小的离子半径,而  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径较大,  $\text{Fe}^{2+}$  难以与  $\text{Ca}^{2+}$  形成类质同像,因此,形成于还原环境的钙铝榴石晶格中的金属阳离子主要为  $\text{Al}^{3+}$  和极少量的  $\text{Fe}^{2+}$ ,而此时大部分  $\text{Fe}^{2+}$  在早期岩浆出溶热液中多以 Na-Fe-Cl 等络合物形式发生较长时间和距离的搬运(李延河等,



2013)。在逐渐过渡到氧化-弱氧化环境的过程中, 出溶热液中的  $\text{Fe}^{2+}$  只可能部分氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 占据早期钙铝榴石  $\text{Al}^{3+}$  的晶格位置形成钙铁榴石(梁祥济, 2000), 其它  $\text{Fe}^{2+}$  会继续以  $\text{Na-Fe-Cl}$  等络合物的形式在岩浆出溶热液中运移, 主要原因是: ① 从早期岩浆出溶热液中继承而来的  $\text{Fe}$  质浓度较低, 难以达到  $\text{Fe}$  离子饱和浓度而沉淀; ② 从钙铝榴石阶段过渡到钙铁榴石阶段, 出溶热液的温度并未出现大幅度的下降, 不能导致仅有的少量  $\text{Fe}$  质迅速沉淀成矿; ③ 矽卡岩型矿床是复杂的多期热液交代体系, 通常只有经过发生强度更大、时间跨度更长的交代蚀变作用, 从岩体中萃取黑云母、角闪石、磁铁矿中的  $\text{Fe}$  质以及早期矽卡岩阶段钙铁榴石中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 直至退化蚀变阶段, 溶液中  $\text{Fe}$  离子浓度达到过饱和才能富集成矿; ④ 在矽卡岩矿床的退化蚀变阶段常会有天水的加入, 由于流体混合作用的发生会造成氧逸度和溶液 pH 值的上升(张德会, 1997), 而氧逸度和溶液 pH 值的升高会直接破坏  $\text{Na-Fe-Cl}$  络合物的稳定性, 致使  $\text{Fe}$  质发生卸载而成矿。

### 3 石榴子石微量元素在热液流体中的演变规律

相对于主量元素而言, 矽卡岩型矿床中的石榴子石微量元素能够提供更多有效的成岩成矿信息, 对热液流体的演变规律具有更好的指示作用。Hickmott 等(1990)研究发现, 一些微量元素能够作为成岩成矿过程中的指示剂, 如 Y 元素含量能够指示绿帘石的反应过程; Ti 的含量能够反映钛铁矿、金红石或榍石与成矿热液的相互作用程度; Na 在石榴子石环带中的含量与斜长石斑晶中 Na 含量之间的负相关性对岩体发生钠化作用及  $\text{Fe}$  质的搬运和富集成矿具有重要的指示意义。此外, 石榴子石中 Y、Zr 以及 REE 含量会随 Ca 含量的变化而发生变化, 这些微量元素的演变规律常常与帘石族矿物发生类质同像或部分溶解作用有关。

石榴子石背散射电子(BSE)图像特征表明, 富集钙铁榴石的边部常能见到化学振荡环带, 反映了钙铁榴石和钙铝榴石成分含量所占的比例不同, 暗示其微量元素在各微区环带间发生了选择性富集过程。Jamtveit 等(1993)借助电子探针对奥斯陆裂谷矽卡岩中的石榴子石从核部到边部进行线扫描分析

发现, Cr、Ni、Cu 的含量变化不大, 而在核部的钙铝榴石向边部的钙铁榴石过渡的部位, 却表现出微量元素的不连续性: 从核部到边部, Ti、Zr、Al、Mn 的含量逐渐下降, 但是 As 和 W, 尤其是 As 却表现出急剧上升的趋势, 其含量可高达  $600 \times 10^{-6}$ 。在核部的钙铝榴石中, 相对富集 Ti、Zr 和 Al 元素, 这可能是由于脱挥发分反应中渗滤驱动的流体将原来沉积岩中的反应矿物进行了溶解, 从而使得核部具有较高的 Al、Ti、Zr 含量; 边部钙铁榴石中 Mn 含量的降低可能是由钙铁榴石沉淀过程中所诱发的氧化作用所致, 因为氧化作用会使  $\text{Mn}^{2+}$  氧化形成  $\text{Mn}^{3+}$ , 而这一氧化过程会使得 Mn 在石榴子石晶格中变得不相容, 这与 Newberry 等(1981)的认识一致。因此, 矽卡岩中形成于氧化环境下的石榴子石, 则会出现相对亏损 Mn 的现象, 此外, 边部的钙铁榴石中常常富集 As、W、Mo、Fe, 亏损 Zr、Y、Ti、Al 等元素。

Stowell 等(1996)经过对阿拉斯加东南部朱诺金矿带中的钙铁榴石研究后发现, 钙铁榴石中的 Y、Yb、Zr 含量很低, 究其原因也认为在缺少其它矿物相溶蚀消解的情况下, 会造成这些微量元素在渗滤流体中的含量极低。相反, 通常情况下, 相对富 Al 的石榴子石会更加富集高场强元素(图 2)和稀土元素(图 3a)。然而, 随着富含 Al、Ti、Zr 的矿物(如黑云母、辉石、榍石、锆石)溶解速率的下降, 它们在热液流体中的含量也逐渐降低而难以达到饱和, 直至进入富集钙铁榴石阶段, 这 3 种元素以及 Mn 含量开始发生急剧下降, 则指示了外部控制因素(流体成分)开始起主导作用。因此, 核部钙铝榴石的 Al、Ti、Zr 和 Mn 含量的变化可以反映流体与原岩相互作用的部分岩石地球化学信息。

此外, F 元素在核部的钙铝榴石和边部的钙铁榴石中也常常会发生富集。研究表明, 在石榴子石的核部与幔部过渡界面附近 F 含量会骤然上升, 其含量可高达  $6000 \times 10^{-6}$  (Jamtveit and Hervig, 1994), 而边缘相对贫 F, 含量在  $1000 \times 10^{-6}$  左右。Manning 等(1990)研究发现成矿流体成分的微小变化都会对石榴子石中 F 含量有较大影响, 在温度、压力等其它物理化学条件恒定的条件下, pH 值的降低或 F 活度的增加都会造成石榴子石中 0~5% (摩尔分数) F 的减少。而 Jamtveit 等(1994)研究的石榴子石, 从核部到幔部 pH 值变化不大, 可以初步排除因 pH 值的降低造成 F 含量急剧下降的可能性, 因此其

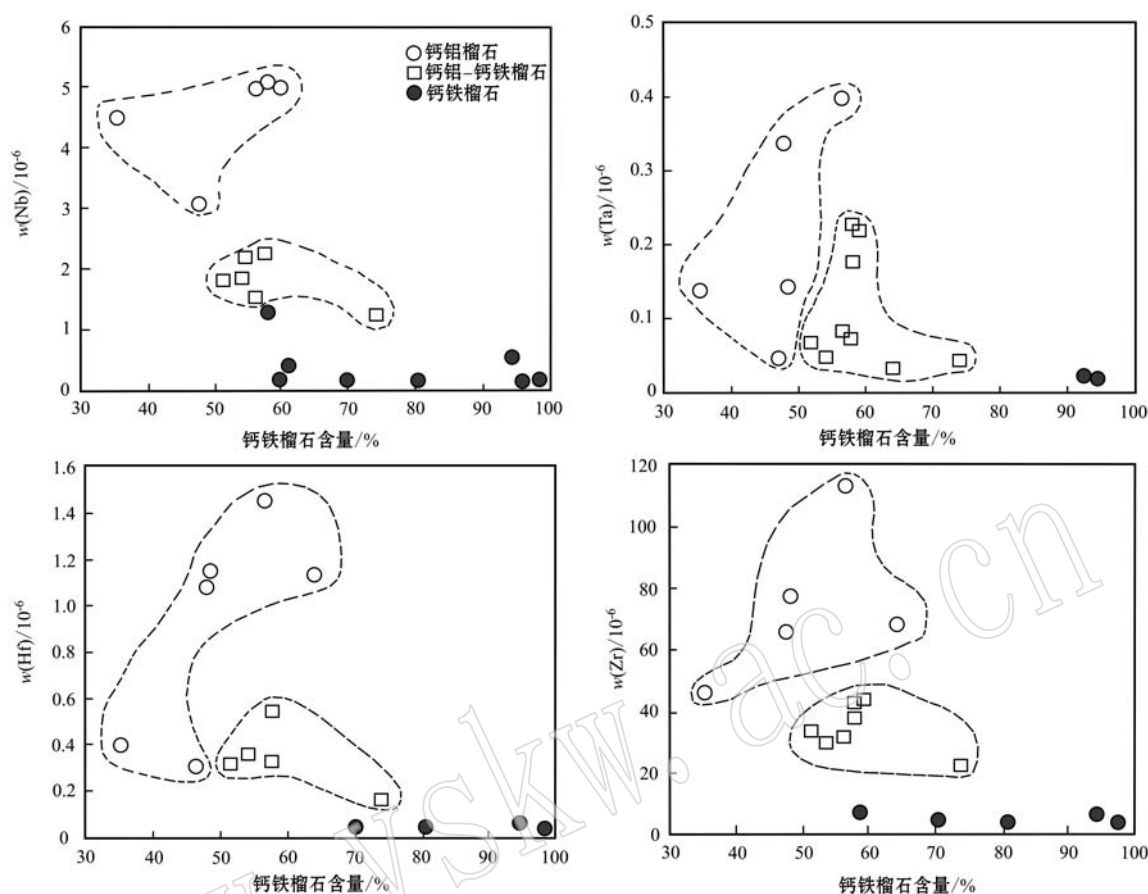


图 2 不同端员石榴子石高场强元素(HFSE)含量图(据 Gaspar *et al.*, 2008)

Fig. 2 High field-strength element composition of garnet with various end members (after Gaspar *et al.*, 2008)

更有可能是由于从石榴子石核部到幔部 F 的活度升高而造成的。

世界各地的矽卡岩型矿床中的石榴子石都具有许多相似的特征(Meinert *et al.*, 2005),如其形成都是中基性到中酸性的侵入体与灰岩、页岩、泥砂岩、凝灰岩等在热接触交代过程中形成,成矿流体的成分和物理化学环境直接控制了石榴子石的成分和系列;各地的石榴子石虽然与矿石矿物在时间和空间分布上存在差异,然而其却多是同源岩浆-热液体系演化的产物,二者在成因上具有紧密联系;矽卡岩中的石榴子石多以钙铝榴石-钙铁榴石固溶体系列的形式产出,其中钙铝榴石多富集 Al、Ti、Zr 和 HREE,而钙铁榴石多富集 As、W、Mo、Fe 和 LREE;尽管产于各地、各矿种矽卡岩中的石榴子石具有诸多相似的性质,但是,产于矽卡岩中的石榴子石是热液接触交代作用的产物,石榴子石的成分差异主要受成矿流体成分、温压条件、氧逸度、pH 值、构造环境等因素的控制,而成矿流体的成分及物理化学环境又与

被交代的侵入体和围岩成分有关,是双重继承性的综合体,实际上产于不同地质背景下的矽卡岩型矿床的侵入体的岩性和围岩成分千差万别,且影响其产出的控矿构造条件也不同,从而造成石榴子石的环带结构、元素分布特征及其演变规律都会有所差异。因此,在研究某个具体的矽卡岩型矿床石榴子石的微量元素地球化学特征时,必须有针对性的分析各矿床侵入体的来源、期次、成分特点、围岩的种类、孔隙度、渗透性等特点,并结合矿床实际的地质构造背景,对石榴子石在示踪成矿流体的组成、迁移、演化及矿质沉淀机制等方面开展具体研究。

#### 4 石榴子石稀土元素配分模式对其来源及流体性质的指示作用

石榴子石的 REE 元素配分模式通常与不同系列石榴子石端员组分有关,研究发现钙铝榴石的 REE 元素配分模式通常表现为 HREE 元素富集、LREE 元素

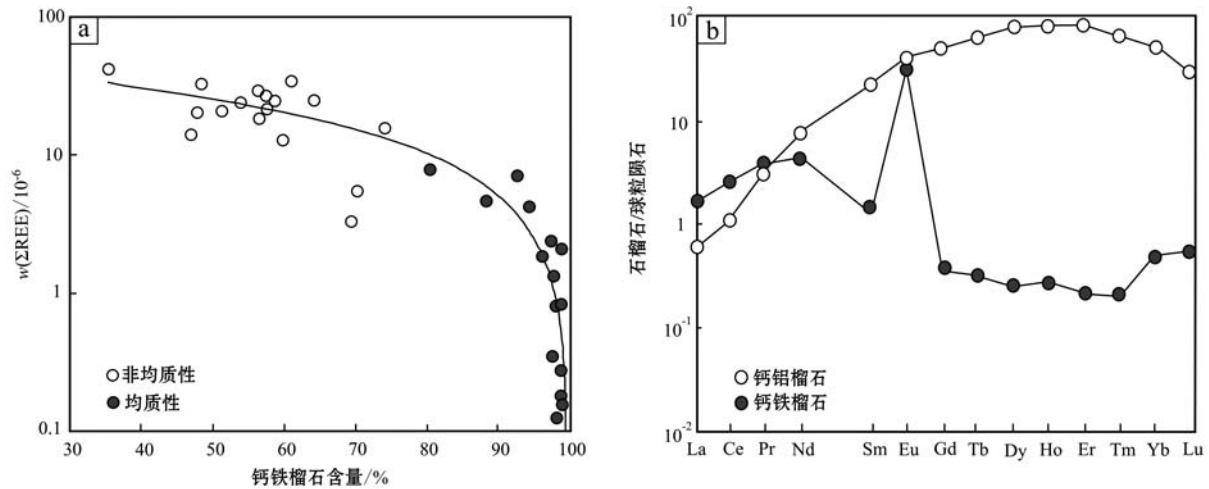


图 3 不同端员石榴子石均质性/非均质性与  $\Sigma\text{REE}$  相关图解(a)及钙铝榴石-钙铁榴石稀土元素配分模式图(b)  
(球粒陨石数值据 McDonough and Sun, 1995)

Fig. 3 Plots for homogeneity/heterogeneity of garnet with various end members versus  $\Sigma\text{REE}$  (a) and chondrite-normalized REE patterns of grossular and andradite (b) (chondrite standard value after McDonough and Sun, 1995)

相对亏损的配分模式;而钙铁榴石却表现出 LREE 元素富集、HREE 元素亏损的右倾型(Jamtveit *et al.*, 1993; Nicolescu *et al.*, 1998; 朱乔乔等, 2014)(图 3B)。若石榴子石颗粒最边缘的钙铁榴石出现 LREE 元素极度富集以及显著正 Eu 异常的极端现象时,其很大程度上与某种特定条件下石榴子石晶体生长速率加快时表面 REE 元素的吸附作用有关(Gaspar *et al.*, 2008)。因此,最边部钙铁榴石 LREE 元素的富集主要受晶体表面-流体之间平衡配分的控制,但 Westernen 等(2000)的研究表明 REE 元素在整个石榴子石与流体的配分中,晶体化学的控制作用仍不容忽视。此外,Smith 等(2004)认为不同成分系列石榴子石的 REE 元素配分模式出现较大差异的主要原因可能是外部流体的加入造成流体混合作用,进而使混合流体的氧逸度、温度、盐度等物化参数发生改变,最终影响到了石榴子石中的 REE 配分模式。

在前人模拟研究(Sverjensky, 1984; Wood, 1990; Bau, 1991; Haas *et al.*, 1995)的基础上笔者认为,REE 元素在矿物中的配分模式还受到 Eu 的氧化还原态的影响。与其它络合物相比,在  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的氧化还原界面间与  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  结合形成的水络合物会在自然水溶液中更稳定存在(Sverjensky, 1984; Bau, 1991)。Westernen 等(2000)曾对“晶格弛豫”现象(电子跃迁回到基态时,晶格位置、晶格离子平衡点的重新调整)进行了模拟研究发现,相对于

$\text{REE}^{3+}$  置换  $\text{Ca}^{2+}$  而言,  $\text{Eu}^{2+}$  进入钙铝榴石替换  $\text{Ca}^{2+}$  的晶格弛豫能要小很多,故  $\text{Eu}^{2+}$  在钙铝榴石与热水溶液间的分配系数( $D_{\text{REE}}^{\text{garnet/fluid}}$ )要比  $\text{Eu}^{3+}$  高很多,因此钙铝榴石中多富集  $\text{Eu}^{2+}$ , REE 元素配分模式中 Eu 常呈负异常,暗示成矿流体处于还原环境;但 REE 元素在钙铁榴石与流体间的分配系数则更可能受晶体化学性质的控制,相对于 HREE 元素而言, LREE 元素更容易以离子配分形式进入钙铁榴石的晶格, Eu 多呈正异常,暗示成矿流体处于氧化环境,此时在晶体化学起主导作用控制钙铁榴石与热水溶液的分配系数( $D_{\text{REE}}^{\text{garnet/fluid}}$ )下,钙铁榴石多以缓慢的速率生长(Smith *et al.*, 2004),究其原因可能是从钙铝榴石过渡到钙铁榴石,溶液的 pH 值升高,大大降低了岩浆出溶热液与碳酸盐岩矿物的离解速率,钙铁榴石获得生长的原料不甚充分而造成生长速率缓慢。反之,若钙铁榴石环带发育完全,晶带细密而宽厚,则暗示构造环境稳定且流体成分较为均一。

尽管缺少钙铝-钙铁榴石与水溶液之间 REE 元素平衡配分的实验数据,但以晶体化学特征以及微量元素置换晶格中的元素行为进行合理假设(Westernen *et al.*, 2000),发现离子半径最为接近的是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ , 尤其对于富集 LREE 元素的钙铁榴石而言,其 REE 元素配分模式通常表现为面向上的抛物线型,并以 Nd 或 Pr 为配分曲线的顶点。Nicolescu 等(1998)早在 1998 年就已经指出 REE 元

素进入石榴子石中的方式很可能是单纯以离子置换方式进入其晶格,由于部分 LREE 元素离子半径与  $\text{Ca}^{2+}$  离子半径相近,因此石榴子石-流体反应配分过程中常常会产生富集 Pr、Nd 的球粒陨石稀土配分模式。在溶液中 REE 元素络合物的分解或形成也会造成 REE 元素以离子形式与石榴子石晶格中其它元素发生置换。大多数富 REE 元素的矿物实验学及模型研究表明, HREE 元素与配位体结合形成含水络合物的能力比 LREE 元素形成含水络合物的能力更强 (Wood, 1990; Haas *et al.*, 1995)。因此, HREE 元素能够以水络合物的形式在热液流体中发生更长时间和距离的搬运,当流体沸腾或流体混合作用破坏了水络合物的稳定结构后, HREE 元素就会相对于 LREE 元素更优先进入钙铝榴石的晶格置换  $\text{Ca}^{2+}$ , 为钙铝榴石中稳定富集 HREE 元素创造了有利条件,而这一观点与从天然钙铝榴石中获得的数据正好相吻合 (Nicolescu *et al.*, 1998)。与此不同, Migdisov 等 (2009) 最新研究发现, 当温度升高时, 络合物  $\text{LREEF}^{2+}$  比  $\text{HREEF}^{2+}$  的稳定性更高, 这一特点与含 Cl 络合物的性质非常相似。例如, 含 LREE 元素的矿物种的化学稳定性要高于 HREE 元素矿物种, 在矽卡岩矿床热液接触交代过程中产生的褐帘石、氟磷灰石、金云母等是提取 LREE 元素的重要矿物, 正是由于这些矿物中的 LREE 元素与  $\text{F}^-$  结合形成络合物的稳定态, 从而才能使其从早期矽卡岩阶段到退化蚀变阶段再到氧化物阶段经历较长的成矿期, 并最终于成矿有利空间卸载矿质富集成矿。

REE 元素对流体成分的变化具有重要的示踪作用, Y 和  $\Sigma\text{REE}$  元素呈现较好的线性相关性 (图 4), 当样品投点偏离了该线性变化趋势时, 则可能反映了研究区局部原岩化学成分的不均衡性或在石榴子石生长过程中流体成分发生了改变 (Wood, 2003; Gaspar *et al.*, 2008)。HREE 元素中的 Y 和 Ho 元素不仅具有相同的离子电价且离子半径也几乎完全相同, 因此 Y 和 Ho 具有相似的地球化学行为。Bau 等 (1996) 认为 Y/Ho 值在不同类型火成岩、硅酸盐碎屑沉积岩及球粒陨石中没有明显的变化 (球粒陨石中  $\text{Y}/\text{Ho} = 28$ ) (Anders and Grevesse, 1989), 说明无论是岩浆的部分熔融还是结晶分异作用都不会引起 Y 和 Ho 的明显分异, 但在水溶液中其元素化学行为则会发生分异。被热液改造过的石榴子石其 Y/Ho 值会偏离球粒陨石的 Y/Ho 值 ( $\text{Y}/\text{Ho} = 28$ ),

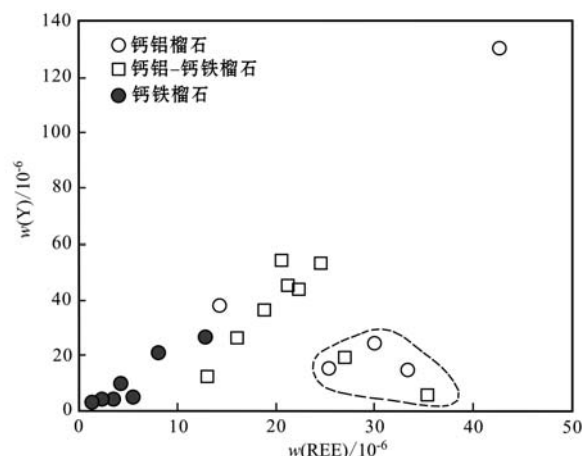


图 4 不同端员石榴子石 Y- $\Sigma\text{REE}$  相关变量图解

(据 Gaspar *et al.*, 2008)

Fig. 4 Plots for  $\Sigma\text{REE}$  versus Y of garnet with various end members (after Gaspar *et al.*, 2008)

东蒙的浩布高矿区石榴子石 Y/Ho 值分异明显 (28.88~61.77), 指示其矿区内存在岩浆和热液双重成因特征的石榴子石 (肖成东等, 2002)。研究发现, Y/Ho-La/Ho 相关图解可以指示研究区域内各类脉石矿物的同源性 (Bau, 1991)。不同期次、不同成分系列的石榴子石其稀土元素配分模式会存在一定差异, 但在 Y/Ho-La/Ho 图解 (图 5) 上, 同源性的石榴子石均会呈现水平分布特征。同时, 稀土元素变异图 (图 6) 上不同石榴子石样品若具有明显的相关性, 则暗示其具有同源性, 从而为同源岩浆热液的不同演化机制研究提供了前提和依据。此外, Ce 异常对于指示岩浆热液流体演化过程中是否存在外部流体的加入具有重要的指示作用, Ce 属于变

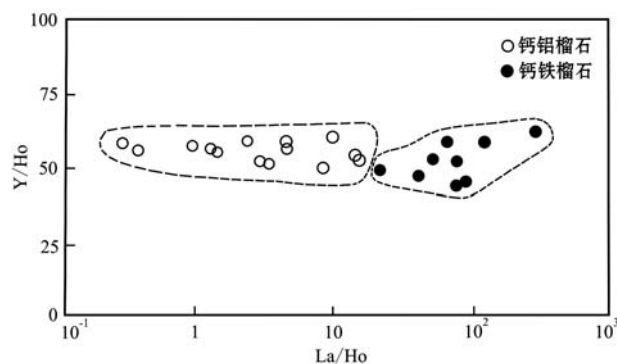


图 5 石榴子石矿物 Y/Ho-La/Ho 图 (据 Bau and Dulski, 1995)

Fig. 5 Y/Ho-La/Ho diagram of garnet (after Bau and Dulski, 1995)

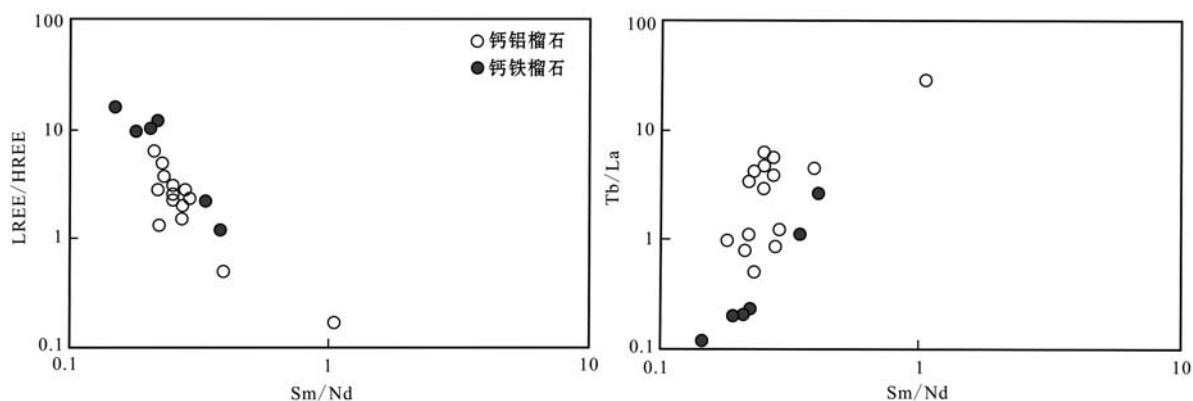


图 6 石榴子石矿物稀土元素变异图解(据杨富全等, 2007)

Fig. 6 Variation diagram of REE in garnet(after Yang *et al.*, 2007)

价元素, 分别有  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$  两种价态, 在还原环境中,  $\text{Ce}$  可呈  $\text{Ce}^{3+}$ , 并以  $\text{Ce}^{3+}$  的形式释放到水体中, 形成  $\text{Ce}$  的负异常。丁振举等(2003)认为成矿热液中  $\text{Ce}$  的相对亏损是由于海水的加入造成的, 此外, 从海水正常沉淀出的物质也不会发育  $\text{Eu}$  的正异常。

矽卡岩中石榴子石稀土元素地球化学特征及其配分模式对示踪成矿流体的演化性质及其热液流体的同源性等问题发挥了不可替代的重要作用, 然而对于指示岩浆出溶热液究竟是来自壳源还是幔源, 亦或是壳幔混源等问题, 石榴子石的稀土元素示踪作用就受到了限制。此外, 矽卡岩中的石榴子石从开始结晶到生长结束究竟需要多长时间? 成矿流体从早期演化开始到矿质最终沉淀究竟需要间隔多长时间? 要解决这些问题, 仅仅依靠微量、稀土元素是难以实现的, 而高精度的同位素测试技术为解决上述问题提供了新的思路和方法。目前大多数学者多是借助电子探针(EMP)和 LA-ICP-MS 原位微区技术分别获取主量、微量和稀土元素数据, LA-ICP-MS 原位分析技术在微区同位素分析中同样也具有巨大潜力。若将石榴子石环带从核部到边部按照线扫描的模式, 在获取主、微量元素的同时, 开展相应的氢、氧同位素示踪岩浆出溶热液的来源及 Lu-Hf 同位素定年的测试工作, 便可在建立石榴子石成岩-成矿年代学框架的基础上, 开展成矿流体的来源、成矿流体从早期到晚期物理化学性质的演变、不同时段流体成分的差异等因素对矽卡岩型矿床矿质运移和富集沉淀机制影响的研究。

## 5 石榴子石在矽卡岩矿化分带中的指示意义

在我国许多矽卡岩型多金属矿床中, 石榴子石的颜色、物理性质、化学成分在各接触带和矿化带的不同部位都有明显的变化, 这些都可以用来指示矽卡岩的成岩成矿过程, 也可以作为找矿的直接标志(李金祥等, 2011; 洪为等, 2012; 田明君等, 2014)。

Meinert(1997)曾指出矿物的成分和颜色等性质会因其与热源的远近而出现系统性的变化。如靠近侵入体的石榴子石往往因其高铁低钙的特点而呈深红色产出, 靠近围岩处的石榴子石因其铁含量降低和钙含量升高而使颜色变浅, 多呈黄色、绿色产出。实验研究发现,  $\text{Al-Fe}^{3+}$  石榴子石和  $\text{Mg-Fe}^{2+}$  辉石更易于产出在与铁有关的矽卡岩中(Råheim and Green, 1974), 而与  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Au}$  和  $\text{Mo}$  矿化有关的矽卡岩中, 石榴子石具有相同的成分, 但辉石却更偏向于透辉石端员; 与  $\text{W}$ 、 $\text{Sn}$  矿化有关的矽卡岩中, 石榴子石则倾向于更加富集  $\text{Mn}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。Ray(2013)对加拿大雁列山地段的矽卡岩型矿床进行研究发现, 矽卡岩型  $\text{Cu}$  矿床外矽卡岩带中(石榴子石/透辉石)的比值较高; 矽卡岩型  $\text{W}$  矿床分为还原型和氧化型两大类, 其中还原型  $\text{W}$  矿床的外矽卡岩带中具有较低的(石榴子石/透辉石)比值, 而氧化型  $\text{W}$  矿床的外矽卡岩带中(石榴子石/透辉石)比值较高。还原性流体会大大降低硅酸盐矿物中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的比

值,同时,也会影响到外矽卡岩带中(石榴子石/透辉石)的比值。Ettlinger 等(1992)对矽卡岩型 Nickel Plate 矿床研究后发现,随着远离岩体距离的增加,(石榴子石/透辉石)的比值不断降低,露天开采的含 Au 矿体位于富集透辉石和方柱石的外矽卡岩带中。然而,Nickel Plate 矿床中的 Au 矿化与石榴子石具有密切联系,近端石榴子石矽卡岩中的矿化以零星分散的黄铜矿化和孔雀石的分布为特征,并伴随出现高 Cu/Au 值;但远端透辉石矽卡岩中的矿体以低 Cu/Au 值为特点。尽管 Nickel Plate 矿体主要赋存在远端富集透辉石的矽卡岩中,但是 Au 矿化品位最高的地段却出现在石榴子石矽卡岩的薄层带中。

在矽卡岩型矿床中可以利用石榴子石和透辉石的比值来进行矽卡岩矿化分带的研究(Prendergast *et al.*, 2005),如 Mines Gaspe(Malo *et al.*, 2000; Misra and Kula, 2000)矿床和 Big Gossan(Meinert *et al.*, 1997; Prendergast *et al.*, 2005)矿床具有高(石榴子石/透辉石)值(0.5~2),并且从侵入体向外,依次为石榴子石带、辉石带、块状硫化物带、脉状硫化物带。在矽卡岩型 W 矿床中,如法国的 Salau(Kwak, 1987; Prendergast *et al.*, 2005)矿床和 Costabonne(Guy, 1995)矿床(石榴子石/透辉石)值适中(0.1~1),其石榴子石中钙质含量通常较矽卡岩型 Cu 矿床含量低,可能指示了参与反应中的灰岩含量较少或矿床的形成深度较大(通常 5~20 km,其它类型矽卡岩型矿床形成深度通常小于 5 km)。此外,许多高品位的矽卡岩型 Au 矿床,如英国的 Hedley(Ray *et al.*, 1996; Prendergast *et al.*, 2005)矿床和美国内华达的 Fortitude(Myers and Meinert, 1990; Kotlyar *et al.*, 1998)矿床具有较低的(石榴子石/透辉石)比值(<0.1),原因在于深成侵入体的体积较小以及参与反应的灰岩含量较少。Zhao 等(1988)经过对中国 14 个矽卡岩型矿床的超过 300 多件石榴子石和透辉石样品的研究发现,与 Fe-Cu 矿床相比较而言,产于矽卡岩型 Mo 矿床中的石榴子石富集铁铝榴石、锰铝榴石和镁铝榴石。按照 W-Zn-Cu→Fe-Cu→W-Bi-Cu-Mo→Fe→Sn-Mo-Bi-W→Cu-Zn→Sn→Pb-Zn→W 的矿化系列,钙矽卡岩矿床中钙铝榴石的含量呈逐渐增加而钙铁榴石的含量却呈逐渐减少的变化趋势;产于钙-镁矽卡岩矿床中的钙铁榴石的含量参照 Pb-Zn→Mo→Fe-Cu 的矿化系列逐渐增加。艾永富等(1981)研究发现石榴子石与矿化类型之间还具有密切相关性,铜钼矿化中的石

榴子石成分接近钙铝榴石,其中钙铁榴石分子量仅占 13%~26%;铜铁矿化中的石榴子石,其化学成分为钙铁-钙铝榴石的端员过渡组分;与铁矿化有关的石榴子石成分则更接近于钙铁榴石,其钙铁榴石分子含量高达 77.5%~92.6%。

目前,矽卡岩中的石榴子石在矿化分带研究中的应用多以定性和半定量的研究为主,真正意义上的定量研究还非常少见。究其原因主要有两点:①石榴子石在指示矽卡岩矿床矿化分带的研究时,往往需要结合其它矽卡岩矿物(如透辉石)的成分特征,然而不同地质背景下产出的不同矿种的矽卡岩矿床中矽卡岩矿物的种类、数量也不尽相同,这为深入探讨矿化分带的研究带来了一定难度;②当前借助石榴子石成分特征指示矿化分带的研究多是以水平分带研究为主,如何将矿化垂直分带与水平分带的研究相结合,这对于深部找矿以及矿床成矿系列的研究具有重要的现实意义。矽卡岩中石榴子石在指示矿化分带方面的应用是今后研究的一个重要方面,而至于如何通过石榴子石的地球化学特征精确定位矿体产出位置的问题,在较长时间内依然是矽卡岩矿床学研究的难点和重点,除了依托新技术新方法的不断革新,更要开展详细的野外矽卡岩石榴子石颜色、组构、矿物组合特征与矿体形态、规模、产出位置等地质关系的对比研究,以提高其地球化学解释的准确性和可靠性。

## 6 结语

石榴子石作为矽卡岩型矿床的典型矿物,其结晶环带记录了早期成矿流体的成分、性质、环境演化等复杂地质信息,为示踪成矿流体的物理化学环境以及微量元素的运移、富集和矿质沉淀机制提供了微观地质证据。本文初步取得了如下几点认识:

(1) 石榴子石环带中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  化学组分的交替出现,暗示了成矿流体发生过多次周期性沸腾作用。石榴子石环带中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的阶段式震荡变化过程,表明岩浆出溶热液并非均一流体,成岩向成矿转化阶段的出溶热液很有可能以幕式溶出的形式与碳酸盐岩交代反应,不太可能以连续均匀的形式产出。岩浆出溶热液从酸性组分向偏碱性组分转化过程中,构造活动起到了不容忽视的重要作用。

(2) 石榴子石的环带成分特征可以指示成矿流体的来源、流体混合作用、pH 值、氧逸度等诸多物理

化学性质,进而可以探讨成矿元素的迁移和富集沉淀机制。然而,当前矽卡岩中的石榴子石在示踪成矿元素络合物的迁移形式和沉淀机制方面的研究仍较为薄弱,因此解决的关键是将成矿流体不同演化阶段中的离子成分及含量与相应阶段的石榴子石震荡环带元素分带特征相结合,从而可较好地开展矽卡岩型矿床热液流体成矿作用的研究。

(3) 矿物的颜色、成分等性质及其分布特征会因其与热源的远近而出现系统性的变化,靠近侵入体的石榴子石以其富 Fe 贫 Ca 的特点而呈深红色产出,靠近围岩的石榴子石因其 Fe 含量降低而 Ca 含量的升高使其多呈黄色、绿色产出。(石榴子石/透辉石)值对于指示矽卡岩型 Fe-Cu-Au(Mo)矿床的矿化分带现象具有重要的现实意义。目前,石榴子石指示矿化分带的工作主要集中于主量元素的分析,且多以定性和半定量研究为主,今后,微量和稀土元素在矽卡岩矿化分带的定量研究中将会发挥越来越重要的作用。

(4) 石榴子石示踪热液流体的演化和矿化分带的精细化研究离不开多种原位微区分析技术的联合应用。LA-ICP-MS 微区分析技术以其宽检测范围、高灵敏度、低背景值等优点在石榴子石原位微区分析中已成为强有力的地球化学测试手段,在可能的情况下,将 LA-ICP-MS 与热电离质谱(TIMS)方法进行比较和综合运用可以获得高精度数据。此外,微区同位素分析技术的不断革新为示踪成矿流体来源和成矿流体演化的时限性问题提供了解决的新途径。

## References

- Ai Yungfu and King Lingnian. 1981. The study of the relationship between the mineralization and the garnet in the skarn ore deposits [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, (1): 83~90(in Chinese with English abstract).
- Anders E and Grevesse N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197~214.
- 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. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2~3): 213~223.
- 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.
- Brearley M and Dingwell D B. 1985. Mineral chemistry of igneous melanite garnets from analcite-bearing volcanic rocks, Alberta, Canada[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 90 (1): 29~35.
- Chen Lei, Qin Kezhang, Li Guangming, *et al.* 2012. Geological and skarn mineral characteristics of Nuri Cu-W-Mo deposit in southeast Gangdese, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 31(3): 417~437(in Chinese with English abstract).
- Chen Xian, Liu Jiajun, Li Yanchun, *et al.* 2015. Mechanisms of lead transportation and deposition in hydrothermal deposits[J]. *Geological Science and Technology Information*, 34(3): 45~57(in Chinese with English abstract).
- Cioabanu C L and Cook N J. 2004. Skarn textures and a case study: the Ocna de Fier-Dognecea orefield, Banat, Romania[J]. *Ore Geology Reviews*, 24(3): 315~370.
- Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, *et al.* 2003. The REE constraints on ore sources of the DonGouBa polymetallic deposit[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 33(4): 437~442(in Chinese with English abstract).
- Einaudi M T and Burt D M. 1982. Introduction; terminology, classification, and composition of skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 77(4): 745~754.
- Ettlinger A D, Meinert L D and Ray G E. 1992. Gold skarn mineralization and fluid evolution in the Nickel Plate Deposit, British Columbia [J]. *Economic Geology*, 87(6): 1 541~1 565.
- Fei Xianghui, Zhang Zhaochong and Han Liu. 2014. Mineralogy of the Zhangjiawa skarn iron deposit in Shandong Province and its implications for metallogenic environment[J]. *Geology in China*, 41(6): 1 873~1 896(in Chinese with English abstract).
- Gao Xue, Deng Jun, Meng Jianyin, *et al.* 2014. Characteristics of garnet in the Hongniu skarn copper deposit, western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2 695~2 708(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.

- Guy B. 1995. Evolution of zoning at the Costabonne tungsten skarn deposit (Pyrenees, France)[J]. *Romanian Journal of Mineralogy*, 77: 51~56.
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4 329~4 350.
- He Mouchun, Hong Bin and Lü Xinbiao. 2002. The feature of raman spectra of grossular-andradite[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 14(2): 121~126(in Chinese with English abstract).
- Hickmott D D and Shimizu N. 1990. Trace element zoning in garnet from the Kwoiek area, British Columbia: disequilibrium partitioning during garnet growth? [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(6): 619~630.
- Hong Wei, Zhang Zuoheng, Jiang Zongsheng, *et al.* 2012. Magnetite and garnet trace element characteristics from the Chaguangnuoer iron deposit in the western Tianshan Mountains, Xinjiang, NW China: constrain for ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(7): 2 089~2 102(in Chinese with English abstract).
- Hou Kejun, Qin Yan, Li Yanhe, *et al.* 2013. In situ Sr-Nd isotopic measurement of apatite using Laser Ablation Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 32(4): 547~554(in Chinese with English abstract).
- Jamtveit B and Hervig R L. 1994. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals[J]. *Science*, 263(5 146): 505~507.
- Jamtveit B, Wogelius R A and Fraser D G. 1993. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution[J]. *Geology*, 21(2): 113~116.
- Jin Jijuan. 2012. Skarn Mineralogical Characteristics and Genesis Discussion of Hetaoping Lead-zinc Deposit in Western Yunnan, China [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 23~52(in Chinese with English abstract).
- Kang Yongjian, She Hongquan, Xiang Anping, *et al.* 2014. Indo-Chinese magmatic activity in the Badaguan ore district of Inner Mongolia and its metallogenic implications[J]. *Geology in China*, 41(4): 1 215~1 225(in Chinese with English abstract).
- Kotlyar B B, Theodore T G and Singer D A. 1998. Geochemistry of the gold skarn environment at Copper Canyon, Nevada[J]. *Mineralized Intrusion-Related Skarn Systems: Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 26: 415~443.
- Kwak T A P. 1987. W-Sn Skarn Deposits: and Related Metamorphic Skarns and Granitoids[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 321~451.
- Li Jinxiang, Qin Kezhang, Li Guangming, *et al.* 2011. Zircon U-Pb geochronology and garnet composition of the Qiangdui Cu-Mo deposit in the eastern section of Gangdese and their significances[J]. *Geology and Exploration*, 47(1): 11~19(in Chinese with English abstract).
- Li Yanhe, Xie Guiqing and Duan Chao. 2013. Effect of sulfate evaporate salt layer over the formation of skarn-type iron ores[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(9): 1 324~1 334(in Chinese with English abstract).
- Liang Xiangji. 2000. Experimental Studies on the Mechanism of the Formation of Skarns and Skarn Ore Deposits in China[M]. Beijing: Academy Press, 56~62(in Chinese).
- Manning C E and Bird D K. 1990. Fluorine garnets from the host rocks of the Skaergaard intrusion: Implications for metamorphic fluid composition[J]. *American Mineralogist*, 75: 859~873.
- Malo M, Moritz R, Dube B, *et al.* 2000. Base metal skarns and Au occurrences in the southern Gaspé Appalachians: distal products of a faulted and displaced magmatic-hydrothermal system along the grand Pabos-Restigouche fault system[J]. *Economic Geology*, 95(6): 1 297~1 318.
- McDonough W F and Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 120(3~4): 223~253.
- Meinert L D. 1997. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration[J]. *Exploration and Mining Geology*, 6(2): 185~208.
- Meinert L D, Dipple G M and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 100: 299~336.
- Meinert L D, Hefton K K, Mayes D, *et al.* 1997. Geology, zonation, and fluid evolution of the Big Gossan Cu-Au skarn deposit, Ertsberg district, Irian Jaya[J]. *Economic Geology*, 92(5): 509~534.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E and Wagner T. 2009. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements(Ⅲ) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300℃[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(23): 7 087~7 109.
- Misra and Kula C. 2000. Skarn Deposits. Understanding Mineral Deposits[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 414~449.
- Myers G L and Meinert L D. 1990. Alteration, Mineralization, and Gold Distribution in the Fortitude Gold Skarn[C]. Reno: Geological



- Society of Nevada, 407~418.
- Newberry R J and Einaudi M T. 1981. Tectonic and geochemical setting of tungsten skarn mineralization in the Cordillera[A]. Dickson W R and Payne W D. Relations of Tectonics to Ore Deposit in the Southern Cordillera[C]. Arizona Geological Society Digest, 14: 99~111.
- Nicolescu S, Cornell D H, Sodervall U, *et al.* 1998. Secondary ion mass spectrometry analysis of rare earth elements in granulite garnet and other skarn related silicates[J]. European Journal of Mineralogy, 10(2): 251~259.
- Nishida N. 1989. Intracrystalline distribution of major elements in zoned garnet from skarn in the Chichibu mine, central Japan: illustration by color-coded maps[J]. Canadian Mineralogist, 27: 499~507.
- 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).
- Prendergast K, Clarke G W, Pearson N J, *et al.* 2005. Genesis of Pyrite-Au-As-Zn-Bi-Te zones associated with Cu-Au skarns: Evidence from the Big Gossan and Wanagon Gold Deposits, Ertsberg District, Papua, Indonesia[J]. Economic Geology, 100(5): 1 021~1 050.
- Qiu Ruilong. 1988. A study of garnets and their zonal structure in the Tongshan skarn type copper ore deposit, Guichi County[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 7(3): 244~252(in Chinese with English abstract).
- Råheim A and Green D H. 1974. Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe-Mg partition coefficient for coexisting garnet and clinopyroxene[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 48(3): 179~203.
- Ray G E. 2013. A review of skarns in the Canadian Cordillera[J]. British Columbia Geological Survey Open File, (8): 1~50.
- Ray G E, Grond H C, Dawson G L, *et al.* 1992. The Mount Riordan (Crystal Peak) garnet skarn, Hedley District, southern British Columbia[J]. Economic Geology, 87(7): 1 862~1 876.
- Ray G E, Webster I and Dawson G L. 1996. The stratigraphy of the Nicola Group in the Hedley district, British Columbia, and the chemistry of its intrusions and Au skarns[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 33(8): 1 105~1 126.
- Ren Caixia, Ma Lichun, Tang Qingfeng, *et al.* 2015. Influence factors I: Temperature, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S gas over copper activation migration in NaCl-H<sub>2</sub>O system under condition of atmospheric pressure and low temperature[J]. Mineral Deposits, 34(2): 397~403(in Chinese with English abstract).
- Ren Tao, Zhong Hong, Zhang Xingchun, *et al.* 2010. REE geochemistry of garnets from the Langdu skarn copper deposit[J]. Earth Science Frontiers, 17(22): 348~358(in Chinese with English abstract).
- Shi Pingfang and Yu Chongwen. 1986. Some applications of chemical kinetics in geochemistry[J]. Earth Science, 11(4): 341~349(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.
- Stowell H H, Menard T and Ridgway C K. 1996. Ca-metasomatism and chemical zonation of garnet in contact-metamorphic aureoles, Juneau gold belt, Southeastern Alaska[J]. The Canadian Mineralogist, 34(6): 1 195~1 209.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. Earth and Planetary Science Letters, 67(1): 70~78.
- Tian Mingjun, Li Yonggang, Wan Haozhang, *et al.* 2014. Characteristics of skarn minerals in Yongping copper deposit, Jiangxi Province, and geological significances[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(12): 3 741~3 758(in Chinese with English abstract).
- Ulrich, Kamber T, Balz S, *et al.* 2009. Imaging element-distribution patterns in minerals by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)[J]. The Canadian Mineralogist, 47(5): 1 001~1 012.
- Wang Minfang, Deng Xiaodong and Bi Shijian. 2009. A study on the enrichment of Pt and Pd in the Fengshan porphyry Cu-Mo deposits, Hubei[J]. Geology and Exploration, 45(2): 38~43(in Chinese with English abstract).
- Wang Minfang, Deng Xiaodong, Li Zhanke, *et al.* 2010. Current situation and existing problems in the study of platinum group elements in porphyry copper deposits[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 29(1): 100~108(in Chinese with English abstract).
- Wang Minfang, Gutzmer J, Michalak P P, *et al.* 2014. PGE geochemistry of the Fengshan Porphyry-skarn Cu-Mo deposit, Hubei Province, Eastern China[J]. Ore Geology Reviews, 56: 1~12.
- Wang Wei, Wang Minfang, Guo Xiaonan, *et al.* 2015. Geochemical characteristic of magnetite elements in the Tieshan iron deposit in southeastern Hubei Province and geological implications [J]. Geology and Exploration, 51(3): 1~12(in Chinese with English abstract).

- Westernen W V, Allan N L, Blundy J D, *et al.* 2000. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets-comparison with experimental garnet-melt partitioning data[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(9): 1 629~1 639.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure[J]. *Chemical Geology*, 88(1~2): 99~125.
- Wood S A. 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters[J]. *Special Publication-Society of Economic Geologists*, 10: 133~158.
- 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 with English abstract).
- Xie Yuling, Xu Jiuhua, Yang Zhusen, *et al.* 2004. SEM/EDS study of daughter minerals of fluid inclusions in garnet and diopside from Tongguanshan copper deposit[J]. *Mineral Deposits*, 23(3): 375~382(in Chinese with English abstract).
- Yang Fuquan, Mao Jingwen, Xu Lingang, *et al.* 2007. REE geochemistry of the Mengku iron deposit, Xinjiang, and its indication for iron mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2 443~2 456(in Chinese with English abstract).
- Yao Lei, Xie Guiqing, Zhang Chengshuai, *et al.* 2012. Mineral characteristics of skarns in the Chengchao large-scale Fe deposit of south-eastern Hubei Province and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 133~146(in Chinese with English abstract).
- Yao Peng, Gu Xuexiang, Li Jingao, *et al.* 2006. Characteristics and origin signification of ore-forming fluid from the Jiama stratabound skarn deposit located in Gandise volcanic-magmatic arc, Tibet, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology(Science & Technology Edition)*, 33(3): 285~293(in Chinese with English abstract).
- Yardley B W D, Rochelle C A and Barnicoat A C. 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: An indicator of Infiltration Metasomatism[J]. *Mineralogical Magazine*, 55(380): 357~365.
- Yu Yushuai, Yang Zhusen, Liu Yingchao, *et al.* 2012. Mineralogical characteristics of skarn in Ri'a copper deposit of Nixiong orefield, Tibet, and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 31(4): 775~790(in Chinese with English abstract).
- Zhang Dehui. 1997. Some new advances in ore-forming fluid geochemistry on boiling and mixing of fluids during the processes[J]. *Advance in Earth Sciences*, 12(6): 546~552(in Chinese with English abstract).
- Zhang Longsheng. 2013. Skarn and ore genesis of the Darongxi tungsten deposit, Western Hunan[D]. Changsha: Central South University, 60~72(in Chinese with English abstract).
- Zhao Bin and Barton M D. 1988. Compositional characteristics of garnets and pyroxenes in contact-metamorphic skarn deposits and their relationship with metallization[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 7(4): 329~335.
- Zhao Bin, Li Tongjin and Li Zhaopin. 1983. Experimental study of physicochemical conditions of the formation of skarns[J]. *Geochimica*, (3): 256~267(in Chinese with English abstract).
- Zhao Bin, Zhao Jinsong and Liu Haichen. 1999. REE geochemical studies of whole rock and rock-forming minerals in skarn 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 with English abstract).
- 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 with English abstract).
- Zheng Zhen, Du Yangsong, Cao Yi, *et al.* 2012. The composition characteristics and origin of garnets in the Dongguashan skarn copper deposit, Anhui Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(2): 235~242(in Chinese with English abstract).
- Zhou Taofa, Fan Yu, Yuan Feng, *et al.* 2012. Progress of geological study in the Middle-Lower Yangtze River Valley metallogenic belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(10): 3 051~3 066(in Chinese with English abstract).
- Zhu Qiaoqiao, Xie Guiqing, Li Wei, *et al.* 2014. In situ analysis of garnets from the Jinshandian iron skarn deposit, Hubei Province, and its geological implications[J]. *Geology in China*, 41(6): 1 944~1 963(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.
- 陈雷, 秦克章, 李光明, 等. 2012. 西藏冈底斯南缘努日铜钨钼矿床地质特征与矽卡岩矿物学研究[J]. *矿床地质*, 31(3): 417~437.
- 陈贤, 刘家军, 李彦春, 等. 2015. 热液矿床中 Pb 的迁移和沉淀机制研究综述[J]. *地质科技情报*, 34(3): 45~57.
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 2003. 东沟坝多金属矿床矿质来源的

- 稀土元素地球化学限制[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 33(4): 437~442.
- 费详惠, 张招崇, 韩 璠. 2014. 山东张家洼矽卡岩型铁矿物学特征及其对成矿环境的指示意义[J]. 中国地质, 41(6): 1873~1896.
- 高 雪, 邓 军, 孟健寅, 等. 2014. 滇西红牛矽卡岩型铜矿床石榴子石特征[J]. 岩石学报, 30(9): 2695~2708.
- 何谋春, 洪 斌, 吕新彪. 2002. 钙铝榴石-钙铁榴石的拉曼光谱特征[J]. 光散射学报, 14(2): 121~126.
- 洪 为, 张作衡, 蒋宗胜, 等. 2012. 新疆西天山查岗诺尔铁矿床磁铁矿和石榴石微量元素特征及其对矿床成因的制约[J]. 岩石学报, 28(7): 2089~2102.
- 侯可军, 秦 燕, 李延河, 等. 2013. 磷灰石 Sr-Nd 同位素的激光剥蚀-多接收器电感耦合等离子体质谱微区分析[J]. 岩矿测试, 32(4): 547~554.
- 靳纪娟. 2012. 滇西保山核桃坪铅锌矿床类矽卡岩矿物特征及成因研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 23~52.
- 康永建, 余宏全, 向安平, 等. 2014. 内蒙古八大关矿区印支期岩浆活动及其找矿意义[J]. 中国地质, 41(4): 1215~1225.
- 李金祥, 秦克章, 李光明, 等. 2011. 冈底斯东段羌堆铜钼矿床年代学、矽卡岩石榴石成分及其意义[J]. 地质与勘探, 47(1): 11~19.
- 李延河, 谢桂青, 段 超, 等. 2013. 膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿中的作用[J]. 地质学报, 87(9): 1324~1334.
- 梁祥济. 2000. 中国矽卡岩和矽卡岩矿床形成机理的实验研究[M]. 北京: 学苑出版社, 56~62.
- 彭惠娟, 李洪英, 裴荣富, 等. 2014. 云南中甸红牛-红山矽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.
- 邱瑞龙. 1988. 安徽贵池铜山矽卡岩铜矿石榴石及其环带研究[J]. 岩石矿物学杂志, 7(3): 244~252.
- 任彩霞, 马黎春, 汤庆峰, 等. 2015. 低温常压条件下 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系对铜活化迁移的影响因素 I: 温度、CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>S 气体[J]. 矿床地质, 34(2): 397~403.
- 任 涛, 钟 宏, 张兴春, 等. 2010. 浪都夕卡岩型铜矿床中石榴子石稀土元素地球化学研究[J]. 地学前缘, 17(22): 348~358.
- 石平方, 於崇文. 1986. 化学动力学在地球化学中的某些应用[J]. 地球科学, 11(4): 341~349.
- 田明君, 李永刚, 万浩章, 等. 2014. 江西永平铜矿矽卡岩矿物特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 30(12): 3741~3758.
- 王敏芳, 邓晓东, 毕诗健. 2009. 丰山斑岩型铜(钼)矿床中铂、钯的富集特征研究[J]. 地质与勘探, 45(2): 38~43.
- 王敏芳, 邓晓东, 李占轲, 等. 2010. 斑岩型铜矿床中铂族元素的研究现状与存在问题[J]. 岩石矿物学杂志, 29(1): 100~108.
- 王 伟, 王敏芳, 郭晓南, 等. 2015. 鄂东南矿集区铁山铁矿床中磁铁矿元素地球化学特征及其地质意义[J]. 地质与勘探, 51(3): 451~465.
- 肖成东, 刘学武. 2002. 东蒙地区夕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.
- 谢玉玲, 徐九华, 杨竹森, 等. 2004. 铜官山铜矿床矽卡岩矿物中流体包裹体及子矿物的扫描电镜研究[J]. 矿床地质, 23(3): 375~382.
- 杨富全, 毛景文, 徐林刚, 等. 2007. 新疆蒙库铁矿床稀土元素地球化学及对铁成矿作用的指示[J]. 岩石学报, 23(10): 2443~2456.
- 姚 磊, 谢桂青, 张承帅, 等. 2012. 鄂东南矿集区程潮大型矽卡岩铁矿的矿物学特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 28(1): 133~146.
- 姚 鹏, 顾雪祥, 李金高, 等. 2006. 甲马铜多金属矿床层控矽卡岩流体包裹体特征及其成因意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 33(3): 285~293.
- 于玉帅, 杨竹森, 刘英超, 等. 2012. 西藏尼雄矿田日阿铜矿床矽卡岩矿物学特征及地质意义[J]. 矿床地质, 31(4): 775~790.
- 张德会. 1997. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义[J]. 地球科学进展, 12(6): 546~552.
- 张龙升. 2013. 湘西大溶溪钨矿床矽卡岩及矿床成因[D]. 长沙: 中南大学, 60~72.
- 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): 256~267.
- 赵 斌, 赵劲松, 刘海臣. 1999. 长江中下游地区若干 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.
- 郑 震, 杜杨松, 曹 毅, 等. 2012. 安徽冬瓜山矽卡岩铜矿石榴石成分特征及其成因探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 31(2): 235~242.
- 周涛发, 范 裕, 袁 峰, 等. 2012. 长江中下游成矿带地质与矿产研究进展[J]. 岩石学报, 28(10): 3051~3066.
- 朱乔乔, 谢桂青, 李 伟, 等. 2014. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿石榴子石原位微区分析及其地质意义[J]. 中国地质, 41(6): 1944~1963.