

赣西石竹山硅灰石矿床石榴子石特征及其地质意义

张鹏浩¹, 王先广^{1,2}, 丁枫¹, 范宇航¹, 王骏怡¹, 邹婧¹, 孙培均¹, 李文韬¹

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610059; 2. 江西省矿产资源保障服务中心, 江西南昌 330009)

摘要: 江西省石竹山硅灰石矿床位于钦杭成矿带东段的萍乐坳陷带内, 是世界资源储量规模最大的硅灰石矿床。为了厘清区内成矿流体性质及进一步找矿潜力, 本文根据矿物间的穿插关系和光学特征, 将该矿床的石榴子石分为早(Grt I)、晚(Grt II)两个世代, 在详细的野外工作基础上, 利用电子探针(EMP)和LA-ICP-MS原位微区分析技术, 对石竹山矿床中的石榴子石开展了系统研究。结果表明, 石竹山硅灰石矿床石榴子石属于钙铝榴石-钙铁榴石固溶体系列, 早期形成的石榴子石(Grt I)Fe含量更高, 且震荡环带发育, 而晚期形成的石榴子石(Grt II)则发育复杂环带。石榴子石Grt I和Grt II都亏损大离子亲石元素K、Rb、Ba、Sr等, 而Nb、Ta、Zr等高场强元素相对含量较高, U含量与 Σ REE成正比。Grt II的 Σ REE较低($12.92 \times 10^{-6} \sim 21.12 \times 10^{-6}$), 具有较平坦的稀土元素配分模式, 轻微富集轻稀土元素(Ce、Pr、Nd、Sm), 微弱负铈异常; Grt I的 Σ REE相对较高($13.78 \times 10^{-6} \sim 73.52 \times 10^{-6}$), 更富集轻稀土元素(Ce、Pr、Nd、Sm), 呈右倾的稀土元素配分模式, 负铈异常明显。推测石榴子石Grt I形成于相对开放、水岩比值较高、高氧逸度的酸性体系中, Grt II则形成于相对封闭、水岩比值较低、高氧逸度的中酸性体系中。此外, 将石榴子石的端员组分和微量元素特征与国内外不同矿种的接触交代型金属矿床进行对比, 结果显示该矿床存在成Cu、Fe、Mo矿体的潜力。

关键词: 钦杭成矿带; 硅灰石矿床; 石榴子石; 主微量元素; 成矿潜力

中图分类号: P578.94⁷

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)04-0521-20

Characteristics and geological significance of garnet in Shizhushan wollastonite deposit, western Jiangxi Province

ZHANG Peng-hao¹, WANG Xian-guang^{1,2}, DING Feng¹, FAN Yu-hang¹, WANG Jun-yi¹, ZOU Jing¹,
SUN Pei-jun¹ and LI Wen-tao¹

(1. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Mineral Resources Security Service Center in Jiangxi, Nanchang 330009, China)

Abstract: The Shizhushan wollastonite deposit in Jiangxi Province is the world's largest reserve of wollastonite deposits and is located in the Pingle Depression of the eastern Qinhang metallogenic belt. In order to clarify the nature of ore-forming fluids and further prospecting potential in the area, this paper divides the garnet of the deposit into early (Grt I) and late (Grt II) generations according to the interpenetration relationship and optical characteristics between minerals. On the basis of detailed field work, this paper systematically studied the garnet in Shizhushan deposit by using electron probe analysis (EMP) and LA-ICP-MS in-situ microanalysis technology. The results

收稿日期: 2023-01-03; 接受日期: 2023-05-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 江西省地质勘查基金项目(20160046)

作者简介: 张鹏浩(1996-), 男, 矿物学、岩石学、矿床学方向硕士研究生, E-mail: 912529694@qq.com; 通讯作者: 王先广(1962-), 男, 教授级高工, 主要从事矿床勘查研究, E-mail: 352252655@qq.com。

show that the garnets in Shizhushan wollastonite deposit belong to the grossularite to andradite solid solution series. The early generation garnet (Grt I) has higher Fe content and developed oscillatory zoning, while the late generation garnet (Grt II) has complex zoning. Grt I and Grt II are depleted in large ion lithophile elements (LILE) such as K, Rb, Ba, Sr, etc., while high field strength elements (HFSE) such as Nb, Ta, Zr are relatively high, and U content is proportional to ΣREE . The ΣREE of Grt II is low ($12.92 \times 10^{-6} \sim 21.12 \times 10^{-6}$), with a flat REE distribution pattern, slightly enriched in LREE (Ce, Pr, Nd, Sm), and weak Eu anomaly. The ΣREE of Grt I is higher ($13.78 \times 10^{-6} \sim 73.52 \times 10^{-6}$), and it is more enriched in LREE (Ce, Pr, Nd, Sm) than Grt II. The distribution pattern of rare earth elements is “right-inclined type”, and the negative Eu anomaly is obvious. Grt I is formed in an acid system with relatively open, high water-rock ratio and high oxygen fugacity. Grt II was formed in a relatively closed intermediate-acid system with low water-rock ratio and high oxygen fugacity, while Grt II is formed in a relatively closed intermediate acid system with low water rock ratio and high oxygen fugacity. In addition, the composition and trace element characteristics of garnet are compared with those of contact metasomatic metal deposits of different minerals in domestic and abroad. The results show that the deposit has the potential to form Cu, Fe and Mo ore bodies.

Key words: Qinhang metallogenic belt; the wollastonite deposits; garnet; major and trace elements; metallogenic potential

Fund support: Jiangxi Geological Exploration Fund Project (20160046)

石榴子石作为矽卡岩中的代表性矿物,在生长过程中如果没有发生强烈的构造变形,一般都能生长成良好的晶型,且常发育明显的韵律环带(Jamtveit *et al.*, 1993),环带的成分变化与结构特征受晶体自身性质、外部物质供给和流体物理化学条件变化的影响,由于其晶体粒间元素扩散速度缓慢,可以有效记录石榴子石结晶过程中热液的物理化学条件的变化,反映流体中的地质信息,指示流体成分变化以及金属矿化过程等(Jamtveit and Hervig, 1994; Gaspar *et al.*, 2008; Fei *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020; 郁凡等, 2022)。同时,石榴子石常被应用于矽卡岩型矿床的识别与勘探。因此,研究石榴子石的化学成分、晶体结构对研究矽卡岩期成矿热液的时空演化规律以及伴生金属矿化的成矿潜力具有重要意义。

钦杭成矿带是我国华南地区最重要的中生代斑岩型-矽卡岩型铜铅锌多金属成矿带(毛景文等, 2011; 赵海杰等, 2021),发育有大量的矽卡岩型多金属矿床,如华南宝山铜钼多金属矿床(路远发等, 2006),柿竹园、香炉山钨多金属矿床(吴胜华等, 2020)和朱溪钨(铜)矿床(刘经纬等, 2017)。萍乐拗陷带位于钦杭成矿带东段,在构造位置上位于扬子板块和华夏板块的拼合带内(图 1a),由南至北划分为三大构造体系(图 1b):南部的武功山隆起、北部的九岭隆起以及中部的构造对接带。区域内矿产

十分丰富,发育有 W、Sn、Pb、Zn、Fe、Mn、Ag、Au 等矿产(Mao *et al.*, 2013; 郁凡等, 2022)。

赣西石竹山硅灰石矿床是近年新发现的世界资源储量规模最大的硅灰石矿床(付经刚等, 2018; 陈铖等, 2018; 王先广等, 2019; 肖秋香等, 2019),矿区以层控热接触变质型矿体为主,其次还发现延伸稳定、厚度较大的接触交代型矿体(图 2)(王先广等, 2019)。该矿床是蒙山地区的典型矿床之一,其形成与蒙山岩体密切相关(廖明和, 2012)。区域资料显示蒙山地区人工重砂矿物中存在锡石和黑钨矿,自然重砂中 W、Sn 等矿物含量也普遍较高,且矿区内主要岩体内部的 W、Sn、Mo、Cu 等金属元素含量远大于维氏值(王先广等, 2019),蒙山岩体与碳酸盐岩的接触带还具有绿帘石化、绿泥石化→云英岩化→矽卡岩化→矽卡岩化大理岩→大理岩→大理岩化灰岩的典型的斑岩-矽卡型矿床蚀变分带的特征(王先广等, 2019),蒙山地区的石竹山、石山、新坊硅灰石等多个矿区发现了多个透镜状接触交代型铜多金属矿体,显示出蒙山地区具有寻找接触交代型金属矿的潜力。前人对石竹山矿区的研究,主要集中于硅灰石矿床接触变质成因分析或岩浆岩结晶年代判定、对成矿作用的研究仅限于接触变质的成矿作用(游正义等, 2006; 钟玉芳等, 2011; 付经刚等, 2018; 王先广等, 2019),对接触交代作用及其产生的金属矿化研究较为薄弱,限制了区内非金属矿床

接触交代成因铜多金属成矿潜力评价及后续找矿工作的开展。

为此,本文通过对石榴子石环带的微区原位成分分析,测定了其主微量元素含量,并据此探讨了石竹山石榴子石的生长环境,揭示了石榴子石微量元素对矽卡岩型矿床矿化金属类型的指示作用,并为石竹山矿区及其外围下一步找矿工作提供方向。

1 区域地质特征

赣西石竹山硅灰石矿床位于华南地区,大地构造位置属于扬子板块与华夏板块碰撞拼接待带(图 1a),属于华南褶皱系的过渡地带,次级构造单元为萍乐坳陷带西段中部的构造对接带(图 1b)。区域出露地层从老到新依次为下石炭统梓山组(C_1z)、上石炭统黄龙组(C_2h)、上石炭统船山组(C_2c)、下二叠统栖霞组(P_1q)、中二叠统茅口组(P_2m)、上二叠

统乐平组 (P_3l)、下侏罗统水北组 (J_1s) 和第四系等 (图 1c), 总体上主要为二叠系的一套碳酸盐岩建造, 岩性主要为灰岩夹硅质岩、煤层等, 次为石炭系的砂页岩夹白云岩和侏罗系的石英砂岩。受北部九岭逆冲推覆构造和南部武功滑覆构造挤压作用影响, 区内发育近东西向的隔挡式复式褶皱, 多呈背斜狭窄, 向斜宽缓形态, 同时, 按走向将区内断裂构造划分为北北东-近南西向、北东-南西向、北北西-北西向三组 (王先广等, 2019)。蒙山岩体是区域内唯一出露的岩浆岩, 呈岩株状侵入碳酸盐岩地层中, 形成大量围岩蚀变, 其中大理岩化和矽卡岩化是区域中最重要的围岩蚀变 (廖明和, 2012)。

2 矿床及矿体地质特征

如图2所示,石竹山硅灰石矿区主要出露地层由老到新依次为中二叠统茅口组(P_m)、上二叠统

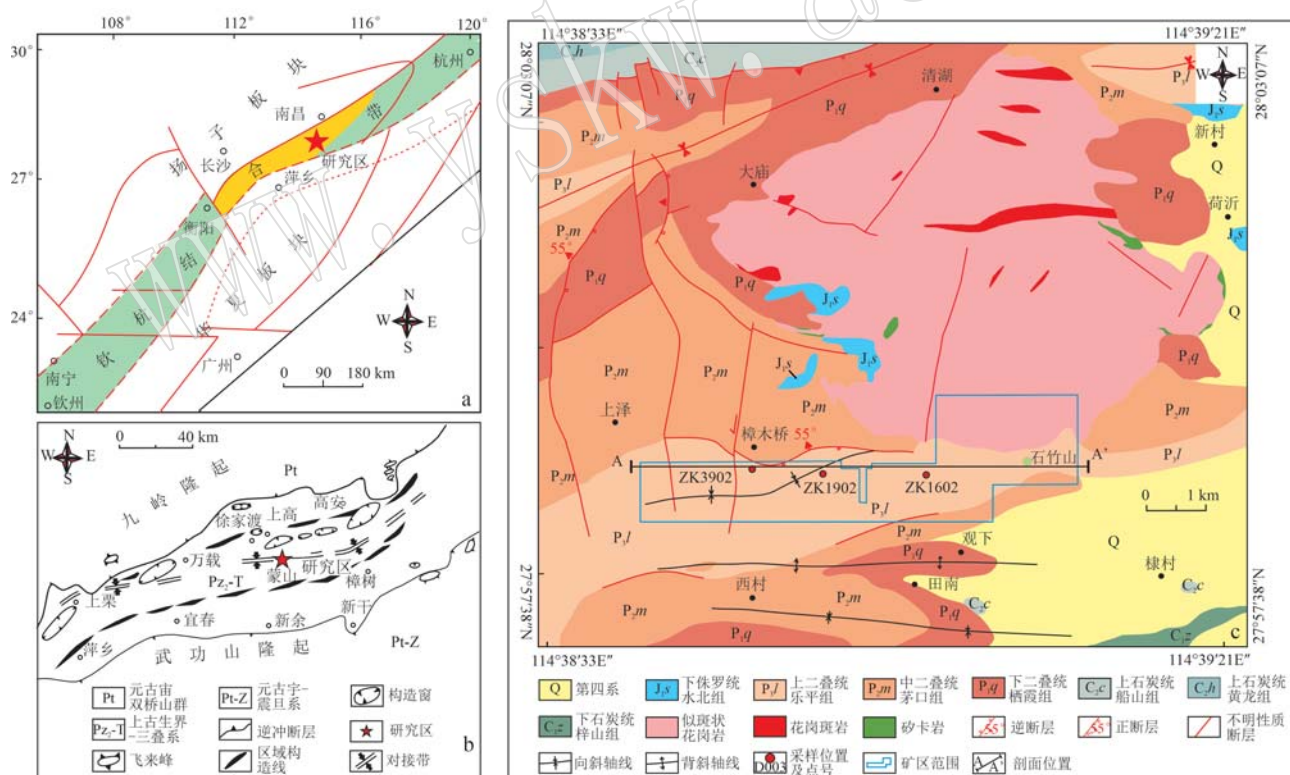


图 1 石竹山地区区域地质简图

Fig. 1 Regional geological sketch of Shizhushan area

a—钦杭成矿带大地构造位置(据毛景文等, 2011); b—萍乐拗陷带西段构造略图(据宋鸿林等, 2003); c—石竹山硅灰石矿床区域地质图
(据江西省煤田地质局二二四地质队, 2018)

a—geotectonic position of Qinhang metallogenic belt (modified after Mao Jingwen *et al.*, 2011); b—geological sketch of Pingle Depression belt (modified after Song Honglin *et al.*, 2003); c—regional geological sketch of Shizhushan wollastonite deposit (modified after No. 224 Geological Team, Jiangxi Coalfield Geology Bureau, 2018)

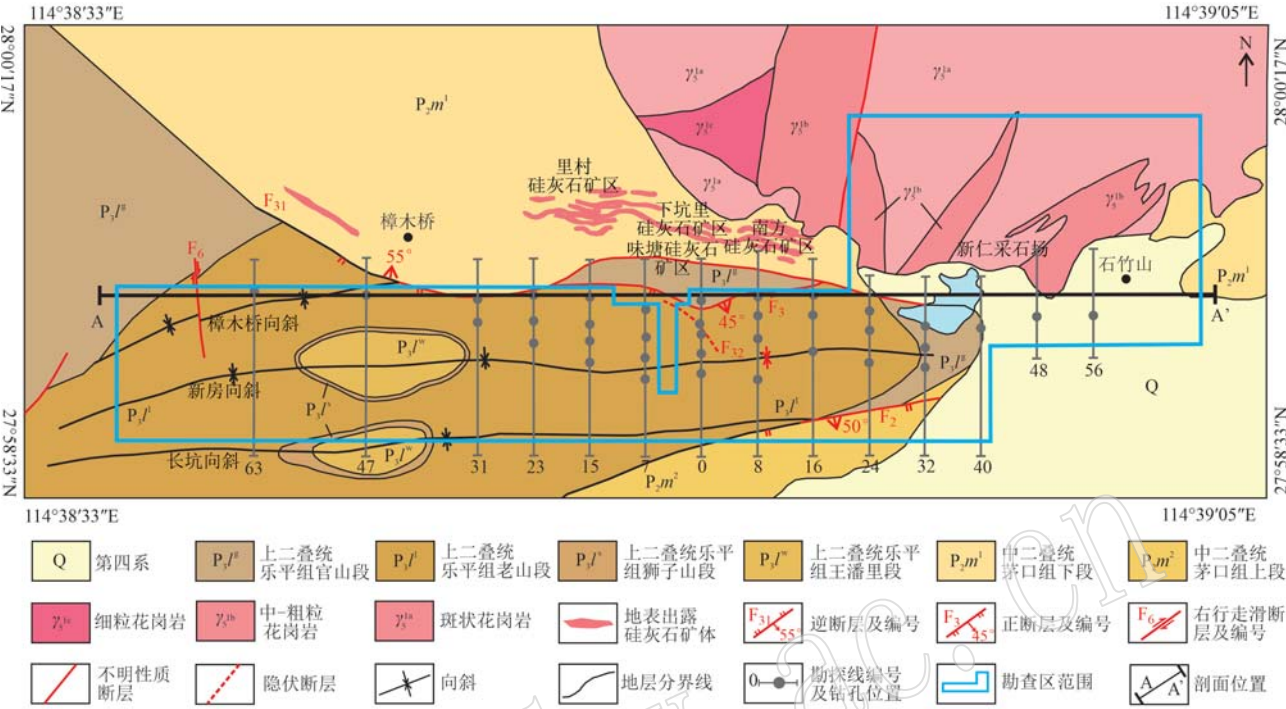


图 2 赣西石竹山硅灰石矿床矿区地质图

Fig. 2 Geological sketch of Shizhushan wollastonite deposit, western Jiangxi Province

乐平组(P_3l)不同岩性段的砂岩、粉砂岩、泥岩、泥灰岩等,第四系(Q)等(图 1c)。其中,茅口组灰岩含燧石结核、燧石条带灰岩、大理岩化灰岩,是硅灰石主要赋矿地层。矿区处于近东西向、北东向及北西向等多组构造复合部位(蒙智宇等, 2017),构造较为复杂,褶皱、断裂发育,区内主要发育近东西向,次为北东向和南北向的断裂构造(王先广等, 2019)。矿区内岩浆岩属蒙山花岗岩体的一部分,印支期斑状花岗岩作为蒙山岩体的主体,同时伴随有燕山期花岗岩斑岩脉侵入,是多阶段岩浆活动的产物(钟玉芳等, 2011)。

硅灰石矿体赋存于中二叠统茅口组沉积岩地层中,形态受原岩沉积建造的控制,呈似层状、透镜状产出,矿体走向与地层走向基本一致,倾向南,倾角 $20^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。矿区共发现 12 条硅灰石矿体,按产出部位分为两种类型:距岩体 50 m 外为接触变质型矿体(I~X 号矿体),与围岩界线较清晰,距岩体 50 m 内为接触交代型矿体(XI~XII 号矿体),与围岩界线较模糊(图 3)。矿区矿石矿物成分主要为硅灰石,其次是透辉石、石榴子石、方解石和石英,另有少量黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉钼矿等金属矿化,多分布于矽卡岩中。矿区石榴子石主要分布于接触交代型矿

体附近矽卡岩中,与接触交代型硅灰石都为干矽卡岩期阶段形成的早期矽卡岩矿物。根据矿物组合差异从岩体到围岩可以划分为似斑状花岗岩→内矽卡岩(石榴子石矽卡岩)→外矽卡岩(透辉石矽卡岩)→大理岩(图 4)。

根据石竹山硅灰石矿床野外地质特征和镜下矿物共生组合特征、脉体穿插和矿物分带关系,将石竹山硅灰石矿床的成矿过程按早晚顺序划分为:接触变质期、矽卡岩期和石英硫化物期 3 期(表 1)。岩浆侵入围岩,大量热量散失并发生热扩散,围岩发生热变质,进入接触变质期,形成大量接触变质型硅灰石、方解石、石英;随后岩浆开始结晶分异,流体出溶,随裂隙扩散至围岩并发生接触交代作用,成矿阶段进入矽卡岩期和石英硫化物期。矽卡岩期包括以接触交代型硅灰石的主要生成阶段的早矽卡岩阶段和以退变质作用为主的晚矽卡岩阶段,根据硅灰石与浅绿色石榴子石和透辉石的共生关系(图 5a、5b)推测早矽卡岩阶段主要生成硅灰石、石榴子石、透辉石等,其中 Grt I 和 Grt II 先后产出;晚矽卡岩阶段则主要生成绿帘石、透闪石等含水硅酸盐矿物。石英硫化物期主要产出绿泥石、绿帘石、萤石、石英、方解石等矿物,此外,矽卡岩带或切穿矽卡岩带的石

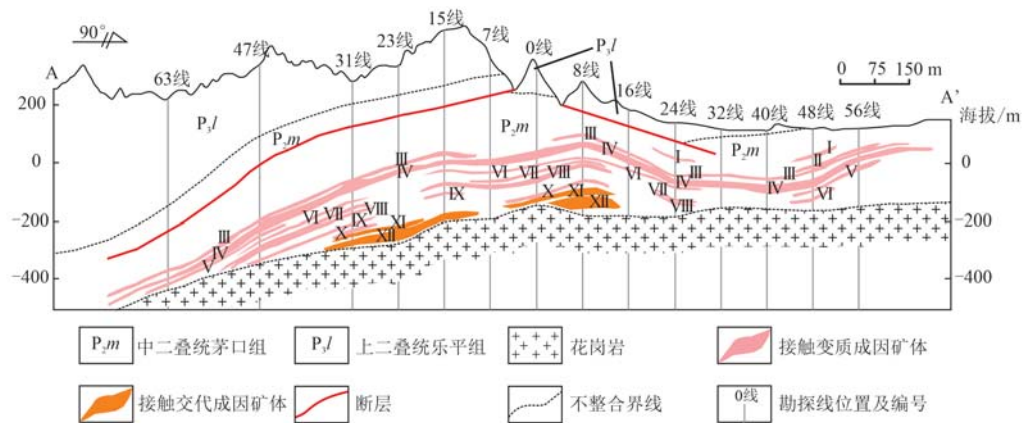


图 3 赣西石竹山硅灰石矿区 A—A' 东西向剖面图(据刘少华等, 2021)

Fig. 3 The A—A' east-west profile of the Shizhushan wollastonite deposit, western Jiangxi Province (according to Liu Shaohua *et al.*, 2021)

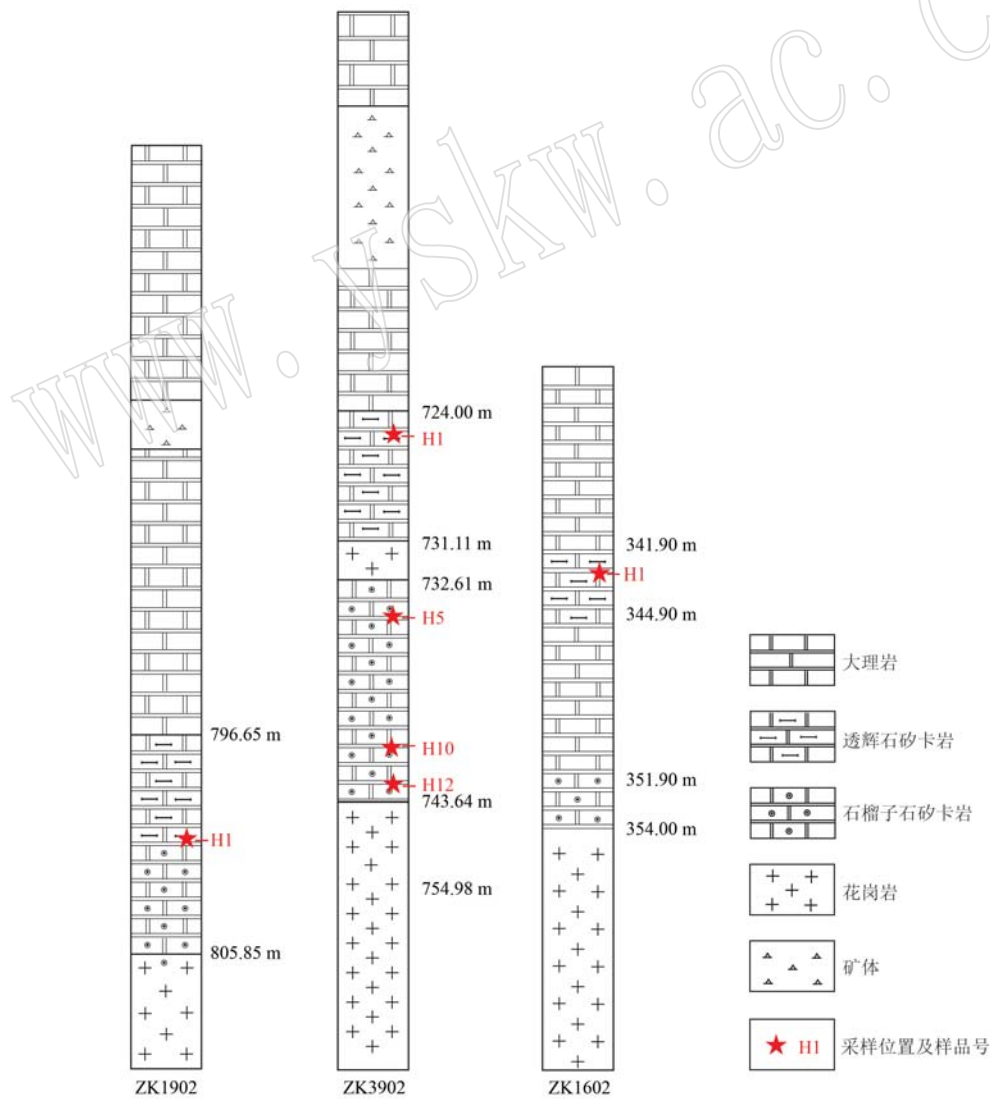


图 4 石竹山硅灰石矿床典型钻孔柱状图及采样位置

Fig. 4 Typical borehole histogram and sampling location of Shizhushan wollastonite deposit

表 1 赣西石竹山硅灰石矿床矿物生成顺序表

Table 1 Mineral generating sequence of skarn orebody in Shizhushan Deposit, western Jiangxi Province

矿物	接触变质期		矽卡岩期		石英硫化物期	
	接触变质阶段		早期矽卡岩阶段	晚期矽卡岩阶段	石英-硫化物阶段	石英-碳酸盐阶段
硅灰石	————		————			
Grt I			———			
Grt II			———			
透辉石			————			
绿帘石				————		
绿泥石					————	
透闪石				———		
萤石					————	
石英	————				————	
方解石	————				————	
黄铜矿					————	
黄铁矿					————	
斑铜矿					———	
辉钼矿					———	

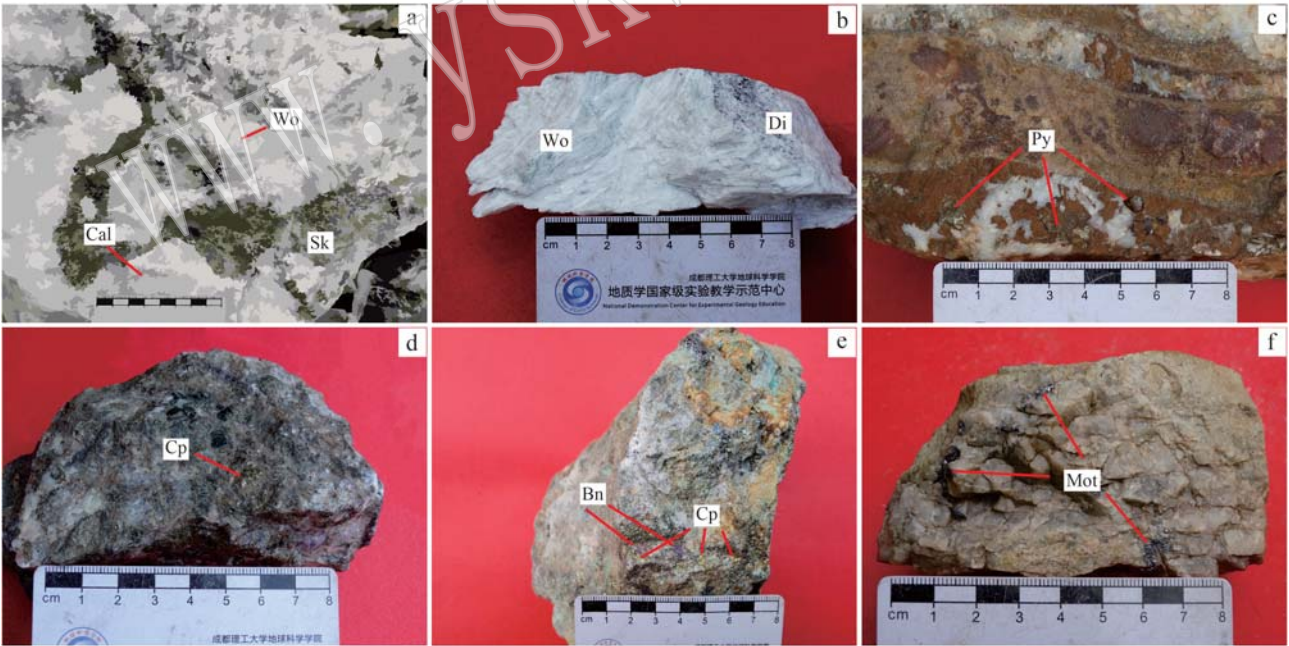


图 5 石竹山硅灰石矿床矿石矿化特征

Fig. 5 Ore mineralization characteristics of the Shizhushan wollastonite deposit

a—接触交代型硅灰石矿石和浅绿色石榴子石；b—硅灰石与透辉石矿物组合；c—矽卡岩中黄铁矿分布于石英脉中，部分黄铁矿晶形较好；
d—矽卡岩中的黄铜矿颗粒；e—矽卡岩中见斑铜矿与黄铜矿共生；f—石英脉中见辉钼矿呈片状分布；Sk—矽卡岩；Wo—硅灰石；

Di—透辉石；Py—黄铁矿；Cp—黄铜矿；Bn—斑铜矿；Mot—辉钼矿

a—contact metasomatic wollastonite ore and light green garnet ; b—wollastonite and diopside mineral assemblages ; c—pyrite in skarn is distributed in quartz veins, and some pyrite crystals are better ; d—chalcopyrite particles in skarn ; e—skarn bornite and chalcopyrite symbiosis ; f—molybdenite is distributed in flakes in quartz veins ; Sk—skarn ; Wo—wollastonite ; Di—diopside ; Py—pyrite ; Cp—chalcopyrite ; Bn—bornite ; Mot—molybdenite

英脉中可见大量晶型好的黄铁矿、粒状黄铜矿、斑铜矿和片状辉钼矿等,黄铜矿与斑铜矿紧密共生(图 5c~5f、图 7f);接触变质期主要为接触变质型硅灰石、方解石、石英。

3 矿相学特征

石竹山硅灰石矿床中石榴子石分布较广,多为粒状,晶形较完整,常呈单独紫色、墨绿色粒状或粒状集合体形式分布于矽卡岩或矽卡岩与大理岩接触带中(图 6a、6b),大量斑铜矿和黄铁矿产于矽卡岩带中(图 6c~6f),石榴子石作为主要矽卡岩矿物与纤维状、针状硅灰石共生(图 5a、图 7d、7e)。根据石榴子石野外产状及镜下光学特征,可将其划分为两类。① 早期形成 Grt I 石榴子石: 振荡环带发育(图 7a),颜色为浅红褐色,自形-半自形粒状结构,粒度较大,粒径一般在 0.5~1 cm,最大者可达 2.5 cm,以菱形十二面体为主,四角三八面体次之,切面多为六边形,颗粒较 Grt II 更完整。单偏光下呈棕色,正极高突起,正交偏光下具有一级灰至一级白异常干涉色,具有明显的同心环带,另见异常的扇形消光。② 晚期 Grt II 石榴子石: 颜色为墨绿色、浅绿色、浅棕色,半自形-他形粒状结构,粒径大小不一,一般为 0.2~0.8 cm,最小者约 0.1 cm,最大者约 1.5 cm,以菱形十二面体为主。单偏光下为浅褐色,正极高突起,呈均质性。表面较粗糙,裂纹发育较多,颗粒较破碎,发育不规则环带或者边部可见少量环带,Grt II 多呈脉状侵于 Grt I 石榴子石中,同时主要分布于大理岩附近,可见明显方解石环边(图 7b、7c)。两种石榴子石退化蚀变发育,可见石榴子石核部或边缘被绿帘石、绿泥石、方解石等交代。

高突起,正交偏光下具有一级灰至一级白异常干涉色,具有明显的同心环带,另见异常的扇形消光。② 晚期 Grt II 石榴子石: 颜色为墨绿色、浅绿色、浅棕色,半自形-他形粒状结构,粒径大小不一,一般为 0.2~0.8 cm,最小者约 0.1 cm,最大者约 1.5 cm,以菱形十二面体为主。单偏光下为浅褐色,正极高突起,呈均质性。表面较粗糙,裂纹发育较多,颗粒较破碎,发育不规则环带或者边部可见少量环带,Grt II 多呈脉状侵于 Grt I 石榴子石中,同时主要分布于大理岩附近,可见明显方解石环边(图 7b、7c)。两种石榴子石退化蚀变发育,可见石榴子石核部或边缘被绿帘石、绿泥石、方解石等交代。

4 样品采集和分析测试

选取矿区东部典型钻孔 1902 钻孔、1602 钻孔和 3902 钻孔不同深度的样品进行测试(图 3),样品 ZK1902-H1、ZK3902-H1、ZK1602-H1 选自离岩体较远的外矽卡岩带,带内主要发育 Grt II,表现为墨绿



图 6 石竹山硅灰石矿床石榴子石及金属矿化野外照片

Fig. 6 Field photos of garnet and metallization in Shizhushan wollastonite deposit

a—矽卡岩中的墨绿色石榴子石; b—大理岩与矽卡岩接触带中浅绿色、浅棕色石榴子石集合体; c—含孔雀石化的矽卡岩; d—孔雀石化; e—含黄铁矿化和斑铜矿化的矽卡岩; f—黄铁矿化和斑铜矿化; Grt—石榴子石; Csl—孔雀石; Bn—斑铜矿; Py—黄铁矿; Mb—大理岩; Sk—矽卡岩

a—dark green garnet in skarn; b—light green and light brown garnet aggregates in the contact zone between marble and skarn; c—malachite-bearing skarn; d—malachite mineralization; e—skarn containing pyritization and bornite mineralization; f—pyritization and bornite mineralization; Grt—garnet; Csl—chrysocolla; Bn—bornite; Py—pyrite; Mb—marble; Sk—skarn

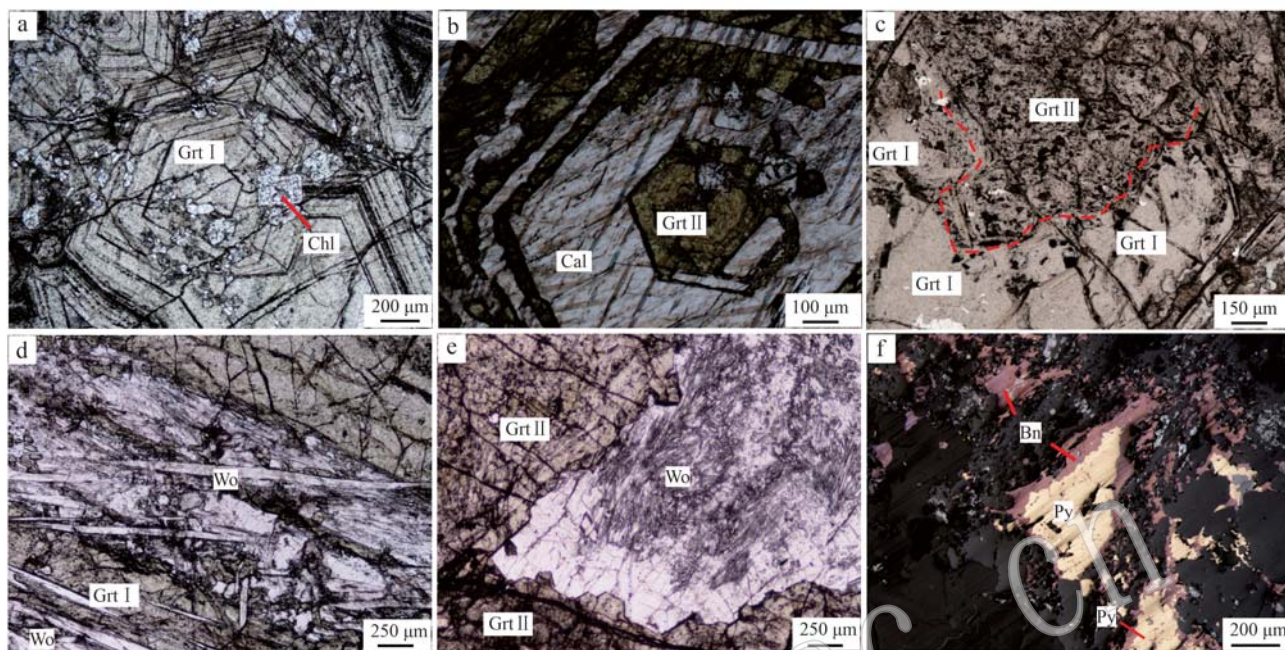


图7 石竹山硅灰石矿床石榴子石及金属矿化镜下照片

Fig. 7 Microscopic photos of garnet in Shizhushan wollastonite deposit

a—Grt I 石榴子石具有明显的震荡环带,发育绿泥石化(+); b—Grt II 石榴子石包裹方解石,二者界限平行(+); c—Grt II 脉侵入于 Grt I 中(-); d—Grt II 石榴子石与细小的纤维状硅灰石晶体共生(+); e—Grt I 石榴子石与较粗大的针状硅灰石晶体共生(+); f—黄铁矿与斑铜矿共生(+); Grt I—内矽卡岩石榴子石; Grt II—外矽卡岩石榴子石; Wo—硅灰石; Chl—绿泥石; Cal—方解石; Bn—斑铜矿; Py—黄铁矿
a—Grt I garnet has obvious oscillatory zoning and develops chloritization (+); b—Grt II garnet encloses calcite, with parallel boundaries (+); c—Grt II veins intrude into Grt I (-); d—Grt II garnet is symbiotic with fine fibrous wollastonite crystals (+); e—Grt I garnet coexists with coarser needle-like wollastonite crystals (+); f—pyrite and bornite(+); Grt I—garnet in the inner skarn belt; Grt II—garnet in the outer skarn belt; Wo—wollastonite; Chl—chlorite; Cal—calcite; Bn—bornite; Py—pyrite

色、红棕色,粒径较小,晶型破碎,多裂纹;样品 ZK3902-H5、ZK3902-H10、ZK3902-H12 选自离岩体较近的内矽卡岩带,带内主要发育 Grt I,表现为红褐色,粒径较大,环带清晰,晶型完整。所有样品新鲜,表面干净无杂质,未发育明显蚀变。

电子探针主量元素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。电子探针型号为 JEOL-JXA-8230,配备有 4 道波谱仪。先将样品镀上尽量均匀的厚度约 20 nm 的碳膜。电子探针工作条件为:加速电压 15 kV,加速电流 20 nA,束斑直径 10 μm 。所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理。所使用的国际 SPI 标样如下: Na ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、Mg ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)、Al ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、Si ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、K (KAlSi_3O_8)、Ca ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)、Fe (FeCr_2O_4)、Cr (FeCr_2O_4)、Ti (TiO_2)、Mn ($\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$)。石榴子石原位微量元素分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司使用激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱仪

(LA-ICPMS) 完成。激光剥蚀平台采用 Resolution SE 型 193 nm 深紫外激光剥蚀进样系统 (Applied Spectra, 美国),质谱仪采用 Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent, 美国)。在束斑直径 50 μm 、剥蚀频率 10 Hz、能量密度 4 J/cm^2 的激光条件下分析样品。数据处理采用 Iolite 程序, NIST 610 作为校正标样, BCR-2G、BIR-1G 作为监测标样,通常采集 20 s 的气体空白, 35~40 s 的信号区间进行数据处理, ^{29}Si 作为内标计算微量元素含量,内标值采用电子探针数据平均值。

5 分析结果

5.1 主量元素

石竹山硅灰石矿床两期石榴子石电子探针分析结果见表 2,两期石榴子石均属于钙铝榴石-钙铁榴石固溶体系列(图 8)。对于早期石榴子石 GrtI, SiO_2

表 2 石竹山矿区石榴子石主量成分表
Table 2 Analytical results of major elements contents of garnets in Shizhushan district

样品 类型	ZK1902-H1										ZK1602-H1										ZK3902-H1										ZK3902-H12									
	Grt II					Grt II					Grt II					Grt II					Grt I																			
点号	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6											
SiO ₂	34.79	34.61	35.07	34.78	34.26	34.94	34.85	34.74	34.69	34.24	34.96	34.55	34.24	35.17	34.75	34.41	34.52	35.19	34.91	34.72	34.46	34.61	34.36	35.5	34.98	35.30	35.34	35.57	34.37											
TiO ₂	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	0.02	0.02	-	0.17	0.17	0.26	0.28	0.19	0.01	0.19	-	0.10	-	0.04	0.11	-	-	0.03	0.04											
Al ₂ O ₃	0.90	0.83	1.15	1.25	0.67	1.53	1.70	1.35	0.75	0.14	0.97	0.64	0.10	2.43	1.31	2.00	1.10	4.98	3.74	2.55	1.23	2.41	1.26	1.74	1.72	2.05	3.23	3.00	2.68											
Cr ₂ O ₃	0.01	0.03	-	0.01	-	-	0.03	-	0.02	0.01	0.01	0.02	-	0.05	0.18	0.01	0.37	0.05	0.01	0.01	-	0.16	0.04	0.01	0.18	0.10	0.06	0.04	0.06											
FeO	28.88	28.20	28.34	27.91	29.09	26.55	26.80	26.45	27.76	27.75	27.22	27.40	27.48	26.79	27.51	27.31	28.19	23.01	24.14	26.85	28.01	25.47	28.24	28.90	27.97	28.32	26.46	26.94	26.79											
MnO	0.24	0.24	0.26	0.20	0.25	0.29	0.31	0.26	0.23	0.24	0.22	0.16	0.24	0.27	0.22	0.22	0.25	0.10	0.11	0.20	0.23	0.14	0.25	0.30	0.26	0.37	0.44	0.36	0.28											
MgO	0.19	0.32	0.23	0.30	0.18	0.82	0.81	0.83	0.68	0.93	0.74	0.64	0.89	0.13	0.14	0.18	0.22	0.28	0.36	0.14	0.17	0.30	0.17	0.09	0.11	0.05	0.09	0.05	0.08											
CaO	33.13	33.05	33.09	33.08	33.10	32.86	32.67	32.92	32.79	32.59	33.04	32.94	32.50	33.00	33.26	32.90	32.63	33.47	33.89	33.24	33.10	33.31	32.79	32.86	32.71	32.68	32.71	33.09	33.33											
Na ₂ O	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	-	0.02	0.01	-	-	0.01	0.05	0.03	-	-	0.04	0.01											
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
Total	98.15	97.28	98.15	97.53	97.57	97.00	97.18	96.55	96.92	95.91	97.17	96.37	95.43	98.03	97.55	97.29	97.55	97.27	97.18	97.92	97.18	96.50	97.11	99.49	98.06	98.86	98.32	99.12	97.64											
Si	2.92	2.92	2.93	2.93	2.90	2.94	2.93	2.94	2.93	2.93	2.94	2.94	2.95	2.93	2.92	2.90	2.91	2.92	2.92	2.90	2.92	2.92	2.91	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.89											
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-											
Al	0.09	0.08	0.11	0.12	0.07	0.15	0.17	0.13	0.07	0.01	0.10	0.06	0.01	0.24	0.13	0.20	0.11	0.49	0.37	0.25	0.12	0.24	0.13	0.17	0.17	0.20	0.32	0.29	0.27											
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	0.02	-	-	-	-	0.01	-	-	0.01	0.01	-	-	-											
Fe ³⁺	1.96	1.97	1.93	1.92	2.00	1.87	1.88	1.87	1.96	1.99	1.92	1.95	1.98	1.80	1.90	1.85	1.91	1.55	1.69	1.80	1.93	1.79	1.93	1.87	1.86	1.84	1.72	1.75	1.80											
Fe ²⁺	0.06	0.03	0.05	0.04	0.06	-	0.01	-	-	-	-	-	-	0.07	0.03	0.07	0.08	0.05	-	0.07	0.05	0.01	0.07	0.12	0.10	0.13	0.11	0.11	0.08											
Mn	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02											
Mg	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02	0.10	0.10	0.10	0.09	0.12	0.09	0.08	0.11	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01											
Ca	2.98	2.99	2.97	2.98	3.00	2.96	2.94	2.99	2.97	2.99	2.98	3.00	3.00	2.95	3.00	2.97	2.95	2.98	3.03	2.98	3.00	3.02	2.98	2.91	2.93	2.91	2.91	2.92	3.00											
And	95.63	95.88	94.44	93.90	96.76	90.83	91.69	90.33	95.84	95.35	93.06	94.48	94.85	88.14	93.08	90.27	93.45	75.98	82.00	87.73	94.06	87.73	93.76	91.66	91.12	89.88	84.36	85.60	87.01											
Gro	1.01	1.29	2.31	3.09	0.03	5.19	4.00	5.71	0.79	0.23	3.40	2.47	0.96	8.17	4.16	6.13	1.40	21.02	16.28	8.79	3.20	10.03	2.54	3.20	4.07	4.56	10.40	9.70	9.31											
Alm	2.03	0.86	1.72	1.30	1.88	-	0.19	-	-	-	-	-	-	2.36	1.10	2.31	2.48	1.48	-	2.39	1.53	0.17	2.31	4.05	3.18	4.18	3.69	3.57	2.53											
Pyr	0.75	1.31	0.93	1.22	0.74	3.32	3.32	3.38	2.80	3.81	3.00	2.60	3.63	0.54	0.57	0.74	0.89	1.13	1.43	0.58	0.69	1.22	0.69	0.37	0.44	0.21	0.36	0.18	0.32											
Spel	0.54	0.57	0.60	0.46	0.58	0.66	0.72	0.59	0.52	0.56	0.51	0.38	0.55	0.63	0.51	0.52	0.58	0.22	0.25	0.47	0.52	0.31	0.57	0.68	0.59	0.85	1.01	0.82	0.65											

续表 2
Continued Table 2

样号 类型	ZK3902-H12												ZK3902-H5												ZK3902-H10											
	Grt1												Grt1												Grt1											
	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
点号	35.26	35.42	35.24	35.37	35.54	35.07	35.13	35.33	35.29	35.10	35.05	35.31	35.06	35.50	35.28	35.43	35.18	35.73	35.15	35.07	35.49	35.05	35.12	35.27	35.22	35.00	35.85	35.52	35.39	35.66	35.81	35.15				
SiO ₂	0.02	0.16	0.02	0.04	-	-	-	0.06	-	-	-	0.02	0.01	0.08	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	-	-	0.03	0.02	0.06	0.04	-	0.11	0.02	0.02	-				
TiO ₂	3.25	3.22	2.68	3.09	2.89	2.56	2.22	3.15	2.48	1.64	2.32	3.44	1.04	3.29	2.61	4.24	2.13	3.51	2.06	2.20	3.10	1.48	2.03	1.33	3.87	2.37	4.67	4.35	3.19	2.37	3.14	1.06				
Al ₂ O ₃	0.05	0.02	0.04	0.01	-	0.05	-	0.12	0.03	0.01	-	-	-	0.04	0.06	0.03	0.01	-	-	-	0.01	0.02	0.03	0.05	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-				
Cr ₂ O ₃	27.19	26.70	27.79	28.16	27.55	27.37	27.69	26.65	27.33	28.27	27.10	25.21	28.93	26.12	27.75	25.68	28.85	26.57	27.89	29.07	26.69	28.08	28.46	28.65	25.22	27.68	24.32	25.70	26.07	28.08	26.59	29.87				
FeO	0.36	0.36	0.41	0.38	0.37	0.36	0.34	0.38	0.41	0.28	0.42	0.40	0.34	0.38	0.33	0.37	0.35	0.39	0.29	0.36	0.36	0.35	0.36	0.30	0.35	0.33	0.38	0.28	0.23	0.27	0.31	0.24				
MnO	0.04	0.06	0.03	0.05	0.06	0.16	0.09	0.09	0.10	0.09	0.11	0.17	0.11	0.13	0.03	0.04	0.05	0.06	0.10	0.04	0.07	0.09	0.08	0.09	0.12	0.21	0.10	0.09	0.12	0.08	0.10	0.06				
MgO	33.24	32.98	32.64	32.94	32.92	32.64	33.44	33.26	33.17	33.21	33.36	33.56	33.33	33.46	32.43	33.29	32.72	32.58	32.91	32.72	33.02	32.22	33.43	32.65	32.99	33.46	33.51	33.42	33.15	33.22	32.96	33.10				
CaO	0.02	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02	-	-	-	0.02	-	-	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	-	0.02	-	0.02	-	0.03	0.27	0.25	0.03	0.02	0.04	-	0.02	0.02	0.03				
Na ₂ O	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.02	-	-	0.01	-	-	-	-				
K ₂ O	99.43	98.97	98.87	100.05	99.34	98.23	98.90	99.04	98.82	98.61	98.35	98.12	98.84	99.03	98.53	99.12	99.31	98.87	98.43	99.47	98.80	97.30	99.54	98.68	98.07	99.15	98.89	99.41	98.25	99.70	98.95	99.51				
Total	2.90	2.92	2.92	2.90	2.93	2.92	2.91	2.92	2.92	2.92	2.92	2.93	2.92	2.92	2.92	2.93	2.91	2.91	2.95	2.93	2.90	2.93	2.95	2.90	2.95	2.93	2.90	2.94	2.91	2.94	2.93	2.95	2.92			
Si	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-				
Ti	0.32	0.31	0.26	0.30	0.28	0.25	0.22	0.31	0.24	0.16	0.23	0.34	0.10	0.32	0.26	0.41	0.21	0.34	0.20	0.21	0.30	0.15	0.20	0.13	0.38	0.23	0.45	0.42	0.31	0.23	0.31	0.10				
Al	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Cr	1.74	1.73	1.79	1.76	1.77	1.80	1.84	1.74	1.81	1.89	1.83	1.71	1.95	1.73	1.78	1.64	1.85	1.69	1.84	1.85	1.74	1.88	1.87	1.90	1.67	1.83	1.59	1.64	1.73	1.82	1.73	1.95				
Fe ³⁺	0.13	0.11	0.14	0.17	0.13	0.11	0.08	0.10	0.09	0.08	0.06	0.04	0.07	0.07	0.15	0.12	0.15	0.14	0.10	0.16	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.08	0.12	0.08	0.11	0.10	0.12				
Fe ²⁺	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02				
Mn	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	-	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01				
Mg	2.93	2.92	2.90	2.90	2.91	2.92	2.97	2.94	2.95	2.96	2.98	2.98	2.98	2.95	2.89	2.93	2.90	2.88	2.94	2.90	2.92	2.91	2.96	2.92	2.94	2.97	2.94	2.93	2.95	2.93	2.91	2.94				
Ca	84.53	84.64	87.08	85.47	86.29	87.57	89.44	84.71	88.11	92.12	88.92	83.54	95.02	84.28	87.28	79.91	89.84	83.22	90.12	89.60	85.19	92.70	90.33	93.40	81.39	88.75	77.89	79.58	84.72	88.79	84.98	94.96				
And	10.13	10.51	7.10	8.04	8.35	7.11	6.84	10.42	7.59	4.23	7.69	13.58	1.63	11.79	6.85	15.04	4.25	11.08	5.58	4.14	10.22	2.80	5.16	2.14	14.35	6.93	18.28	15.44	11.61	6.57	10.46	0.40				
Gro	4.19	3.74	4.64	5.44	4.30	3.69	2.60	3.25	2.87	2.63	1.98	1.26	2.12	2.43	4.81	3.95	4.89	4.57	3.23	5.29	3.43	3.22	3.30	3.27	2.92	2.67	2.54	3.99	2.66	3.73	3.44	3.87				
Alm	0.17	0.24	0.11	0.18	0.22	0.66	0.35	0.36	0.40	0.34	0.46	0.68	0.45	0.52	0.11	0.16	0.18	0.24	0.41	0.15	0.29	0.38	0.31	0.35	0.46	0.84	0.42	0.37	0.48	0.30	0.41	0.24				
Pyr	0.82	0.82	0.93	0.84	0.83	0.83	0.77	0.87	0.94	0.64	0.95	0.92	0.78	0.85	0.75	0.84	0.80	0.89	0.66	0.82	0.82	0.83	0.82	0.69	0.81	0.75	0.87	0.62	0.53	0.61	0.71	0.54				
Spe																																				

表中“-”表示未达到测试限，主量元素单位 wt%。

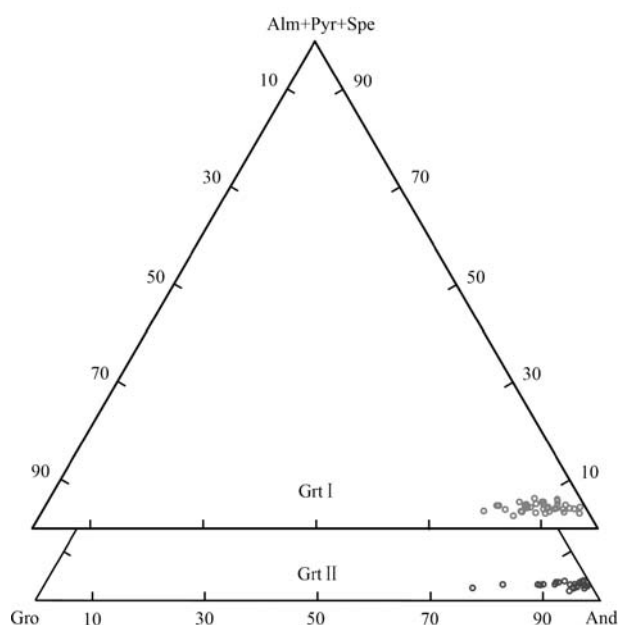


图8 石竹山硅灰石矿床石榴子石端员组分三角图解

Fig. 8 Trigonometric diagram of end-member components of garnet in Shizhushan wollastonite deposit

And—钙铁榴石; Gro—钙铝榴石; Alm—铁铝榴石; Pyr—镁铝榴石;
Spe—锰铝榴石

And—andradite; Gro—grossularite; Alm—almandine; Pyr—pyrope;
Spe—spessartine

含量变化范围为 34.37%~35.85% (平均 35.29%), CaO 变化范围为 32.22%~33.56% (平均 33.03%), FeO 变化范围为 24.32%~29.87% (平均 27.33%), Al_2O_3 含量较低,变化范围为 1.04%~4.67% (平均 2.67%)。总体上,Gr I 端员组分主要为钙铁榴石 (77.89%~95.02%,平均 87.21%),其次为钙铝榴石 (0.4%~18.28%,平均 8.09%),另有少量铁铝榴石 (平均 3.48%) 和极少量锰铝榴石 (平均 0.78%)、镁铝榴石 (平均 0.35%)。

对于晚期石榴子石 Gr II, SiO_2 含量为 34.24%~35.19% (平均 34.69%), CaO 含量为 32.5%~33.89% (平均 33.02%), FeO 含量为 23.01%~29.09% (平均 27.19%), Al_2O_3 含量为 0.10%~4.98% (平均 1.52%)。钙铁榴石含量为 75.98%~95.88% (平均 91.71%), 钙铝榴石含量为 0.03~21.02% (平均 4.88%), 另有少量铁铝榴石 (平均 1.04%), 锰铝榴石 (平均 0.51%)、镁铝榴石 (平均 1.71%)。两个类型的石榴子石都比较富铁,但相比于 Gr I,整体上 Gr II 铁含量较低。另外,在 Gr I 和 Gr II 中选取了有代表性的石榴子石进行主量元

素分析,绘制成分变化示意图 (图 9)。结果显示,从石榴子石的核部到边部,大多数颗粒成分变化不明显 (图 9c,9d),部分呈现钙铁榴石端员组分逐渐减少的趋势 (图 9a,9b)。

5.2 微量元素

石竹山硅灰石矿床石榴子石的微量及稀土元素分析结果见表 3。与石榴子石基本特征一致,石竹山 Gr I 和 Gr II 石榴子石都亏损大离子亲石元素 K、Rb、Ba、Sr 等,而 Nb、Ta、Zr 等高场强元素相对含量较高,U 含量与 ΣREE 成正比。Gr II 石榴子石 K ($0 \sim 139 \times 10^{-6}$)、Zr ($0.8 \times 10^{-6} \sim 48.4 \times 10^{-6}$)、Ti ($61 \times 10^{-6} \sim 921.3 \times 10^{-6}$) 明显高于 Gr I 石榴子石 K ($0 \sim 60 \times 10^{-6}$)、Zr ($1.84 \times 10^{-6} \sim 33.13 \times 10^{-6}$)、Ti ($16.8 \times 10^{-6} \sim 324.6 \times 10^{-6}$),且变化较大,不稳定 (图 10a)。对于稀土元素特征,Gr I 和 Gr II 石榴子石差距较大,Gr II 的 ΣREE 较低 ($12.92 \times 10^{-6} \sim 21.12 \times 10^{-6}$),具有较平坦的稀土配分模式,轻微富集轻稀土元素,如 Ce、Pr、Nd、Sm,微弱负铈异常。Gr I 的 ΣREE 较高 ($13.78 \times 10^{-6} \sim 73.52 \times 10^{-6}$),相较 Gr II 更富集轻稀土元素,如 Ce、Pr、Nd、Sm,稀土元素配分模式图呈右倾型,负铈异常明显,同时, La_N/Yb_N ($0.09 \sim 5.8$) 较 Gr II ($1.46 \sim 2.84$) 更大 (图 10b)。

6 讨论

6.1 石榴子石生长时热液的物理化学条件

6.1.1 氧逸度

矽卡岩矿床中石榴子石在不同的形成环境中会有不同的化学成分,可据此反演其形成时的物理化学条件 (Jamtveit and Hervig, 1994; Gaspar *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2020)。已有研究表明,在相对氧化的条件下,石榴子石中的 Fe 主要以 Fe^{3+} 为主,并可占据三价位的 Y^{3+} 进入石榴子石晶格 ($\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$) 形成钙铁榴石 (化学式 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$),此外,在氧化条件下,还可形成透辉石 (化学式 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$);而在还原条件下,则主要形成钙铝榴石 (化学式 $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) 和含 Fe^{2+} 的钙铁辉石 (化学式 $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) (朱乔乔等, 2014; 刘晓菲等, 2014; Xie *et al.*, 2015; 赵盼捞等, 2018; 边晓龙等, 2019)。石竹山硅灰石矿床的两期石榴子石都比较富铁,端员组分以富含 Fe^{3+} 的钙铁榴石为主,且矽卡岩中富含透辉石,极少见富含 Fe^{2+} 的钙铁辉石,表明石竹山矿床的石榴子石主要形成

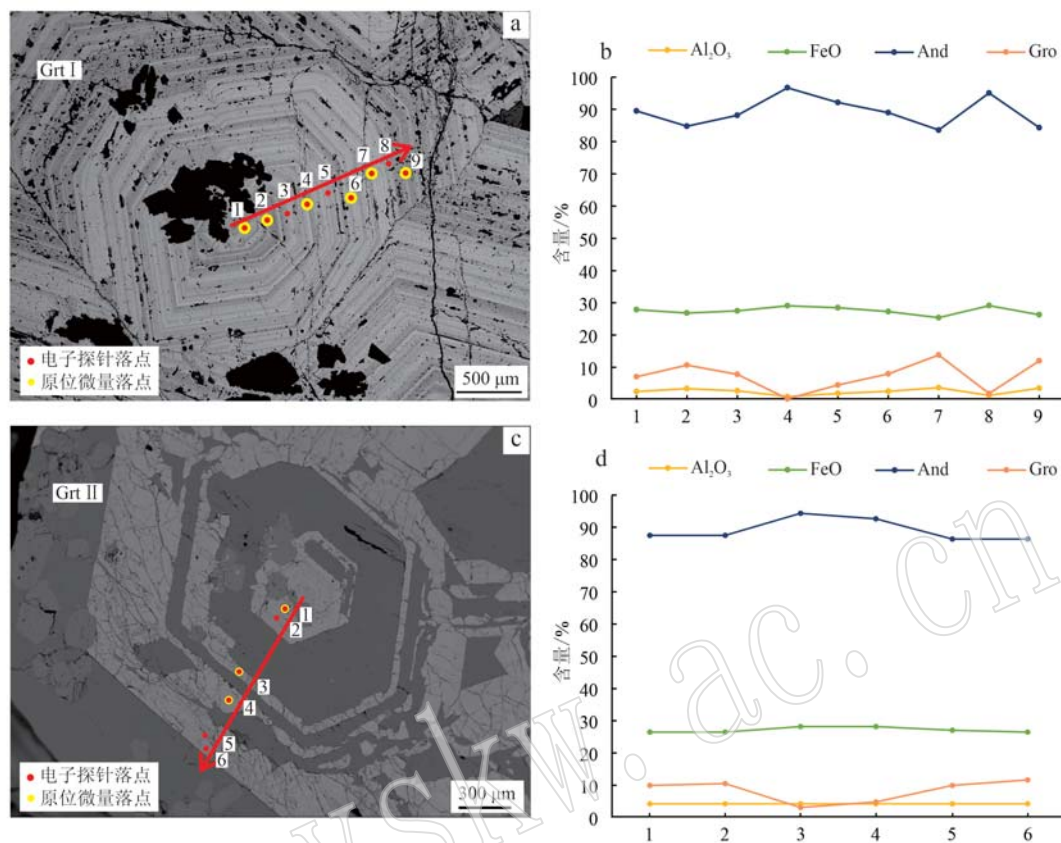


图 9 石竹山硅灰石矿床石榴子石环带成分变化示意图

Fig. 9 Composition variation of garnet ring in Shizhushan wollastonite deposit

a—Grt I 电子探针测试点位置; b—Grt I 中不同位置元素含量及端员组分; c—Grt II 电子探针测试点位置; d—Grt II 中不同位置元素含量及端员组分

a—the EPMA analytical position of Grt I; b—element content and end member composition of Grt I; c—the EPMA analytical position of Grt II; d—element content and end member composition of Grt II

于高氧逸度的氧化条件下。此外, Grt I 石榴子石从核部到边缘, 呈现振荡环带的特征, 反应流体的物理化学条件不断变化 (高雪等, 2014; 边晓龙等, 2019), 总体上, 钙铁榴石含量高于钙铝榴石, 指示 Grt I 石榴子石生长于高氧逸度条件。

值得注意的是, 对于同一类型的石榴子石, 可结合其 U 元素的含量来判别其生长过程中氧逸度的变化过程 (Shannon, 1976; Smith *et al.*, 2004; Gaspar *et al.*, 2008; 赵盼捞等, 2018; 边晓龙等, 2019)。石竹山硅灰石矿床的 U 元素含量与 Σ REE 含量具有明显的正相关关系, 这表明 U 元素与 REE 一起进入石榴子石, 并受到相似因素控制 (Smith *et al.*, 2004)。而 REE 主要以类质同像形式替换菱形十二面体上的 X^{2+} (主要为 Ca^{2+}) 进入石竹山石榴子石晶格, 该过程主要受到晶体化学因素制约, 因此, U 进入石榴子石也主要受到类似的晶体化学因素制约。

据 Shannon (1976) 和 Smith 等 (2004) 的研究, U^{4+} 离子比 U^{6+} 离子更接近 X^{2+} 的离子半径, 因此也更容易进入石榴子石晶格。而 U 元素在流体中的价态主要受氧逸度的影响, 当流体氧逸度相对较低时, U 在流体中主要以 U^{4+} 离子形式存在, 有利于 U 进入石榴子石晶格 (Zhai *et al.*, 2013; 赵盼捞等, 2018)。总体来看, Grt I 石榴子石核部 U 含量较低, 而在中部 U 含量显著增加, 边部 U 含量相比中部大幅降低, 说明 Grt I 石榴子石在结晶过程中, 氧逸度先降低后增加。

综上, 石竹山硅灰石矿床矽卡岩阶段热液的氧逸度演化过程为: 石榴子石结晶早期, 热液体系氧逸度较高, 有利于钙铁榴石形成, 随着钙铁榴石不断析出, Fe^{3+} 含量降低, 导致热液氧逸度降低; 中期伴随着岩浆出溶热液的氧逸度变化, 整个流体体系氧逸度增加, 钙铁榴石的含量再次增加, 生成 Grt I 石榴子石, 而结晶晚期流体体系趋于平衡, 在一个较稳定的

表 3 石竹山石榴子石 LA-ICP-MS 分析数据
Table 3 Analytical results of trace and REE elements contents of garnets in Shizhushan district

样品 类型	ZK1902-H1			ZK3902-H1			ZK3902-H5										ZK3902-H10										$w_B/10^{-6}$
	Grt II			Grt II			Grt I										Grt I										
	1	2		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
点号																											
Rb	1.96	7.30	-	-	-	-	0.19	-	-	0.06	0.54	-	-	0.29	0.23	0.24	1.84	0.06	0.11	-	0.08	-	-	0.89	1.79	3.29	
Ba	-	0.13	-	-	-	-	0.07	-	-	0.03	0.06	-	0.01	0.08	0.02	0.02	0.08	-	0.07	-	-	-	-	-	0.07	0.09	
Th	0.32	0.18	0.29	0.30	0.01	1.81	1.49	3.69	3.69	2.74	2.23	1.01	0.77	5.23	2.92	0.99	2.57	6.50	6.66	1.42	0.67	4.11	1.71	2.41	1.85		
U	6.31	5.73	4.76	3.34	0.53	2.74	2.03	6.92	6.92	5.71	4.38	1.16	0.73	5.49	2.91	2.20	5.31	13.45	8.20	8.39	0.92	6.58	3.53	4.26	3.72		
K	27.00	139.00	-	-	-	1.06	3.31	-	-	2.42	11.50	1.70	2.43	12.10	8.70	4.80	34.70	-	-	-	-	-	22.50	35.00	60.00		
Ta	0.14	0.01	0.28	0.67	-	0.72	0.33	0.28	0.28	0.70	0.45	0.23	0.03	0.41	0.73	0.30	1.20	-	0.07	0.01	0.15	0.18	0.42	0.56	0.25		
Nb	1.86	1.37	4.05	8.69	0.22	15.67	8.43	4.80	4.80	4.48	8.46	5.22	1.92	5.51	9.80	2.58	8.43	0.25	1.51	0.97	1.46	3.43	3.74	10.29	7.46		
Sr	1.45	11.80	0.87	0.56	0.86	0.69	0.93	-	0.55	4.18	0.75	-	1.01	0.74	0.91	0.91	5.28	-	-	0.41	-	-	1.24	3.81	5.10		
Nd	1.86	1.37	4.05	8.69	0.22	15.67	8.43	4.80	4.48	4.48	8.46	5.22	1.92	5.51	9.80	2.58	8.43	0.25	1.51	0.97	1.46	3.43	3.74	10.29	7.46		
Zr	13.80	0.80	48.36	37.76	9.14	33.13	20.86	16.84	16.67	16.09	4.97	2.21	14.65	22.36	4.48	28.45	1.84	6.11	2.88	5.09	3.60	5.47	14.65	4.33			
Hf	0.38	-	0.79	1.74	0.41	1.19	0.33	0.43	0.48	0.45	0.11	0.07	0.42	0.55	0.11	0.84	0.06	0.20	0.05	0.20	0.10	0.12	0.35	0.07			
Ti	61.00	42.70	2.035	804.90	921.30	324.60	123.10	174.00	101.80	31.30	26.90	26.20	82.40	255.20	37.50	246.90	11.49	56.80	50.30	95.70	16.80	52.40	49.10	30.40			
La	1.02	0.87	0.21	0.25	0.12	0.42	0.32	1.13	0.77	1.08	0.40	0.42	0.45	0.25	0.37	0.82	2.20	1.09	0.92	0.84	0.73	0.63	0.96	0.78			
Ce	4.16	3.02	1.79	2.17	0.76	5.31	3.51	17.37	9.03	12.67	4.07	2.96	5.64	3.79	4.55	11.78	31.06	18.90	14.29	7.32	10.46	7.64	12.50	8.46			
Pr	1.23	0.96	0.64	0.74	0.29	1.49	1.10	4.37	2.33	4.05	1.20	0.59	1.79	1.45	1.40	3.37	7.08	5.00	4.49	1.49	3.16	1.87	3.89	1.87			
Nd	5.70	5.11	4.81	4.21	2.42	9.93	8.65	18.92	11.59	26.67	7.18	3.40	11.77	10.39	8.43	18.26	15.80	31.90	26.66	6.26	16.92	8.59	25.20	9.39			
Sm	1.16	1.48	2.00	1.30	1.20	5.37	5.40	5.19	2.71	7.04	2.06	1.21	3.97	5.03	2.95	4.86	0.87	8.37	6.19	1.24	2.79	1.75	6.67	2.91			
Eu	0.30	0.34	0.39	0.27	0.37	0.09	0.06	0.13	0.16	0.21	0.06	0.04	0.14	0.13	0.13	0.18	0.09	0.24	0.27	0.08	0.19	0.12	0.20	0.11			
Gd	1.46	2.10	2.84	1.66	2.03	6.07	5.72	4.50	2.21	4.31	1.67	1.21	3.45	4.91	2.38	4.54	0.63	3.92	3.22	0.82	1.72	1.42	4.19	2.85			
Tb	0.24	0.33	0.48	0.27	0.35	0.97	0.95	0.68	0.36	0.59	0.25	0.21	0.56	0.73	0.34	0.75	0.08	0.40	0.37	0.12	0.25	0.19	0.60	0.35			
Dy	1.55	1.80	3.30	1.74	2.23	5.56	5.51	3.71	2.42	3.16	1.53	1.39	3.25	4.52	1.93	4.20	0.44	1.83	1.54	0.76	1.52	1.06	3.49	2.06			
Ho	0.32	0.38	0.72	0.38	0.46	0.99	0.95	0.61	0.49	0.54	0.27	0.26	0.55	0.80	0.30	0.81	0.09	0.26	0.23	0.16	0.27	0.19	0.59	0.35			
Er	1.05	0.98	1.97	1.16	1.45	2.59	2.59	1.70	1.60	1.61	0.76	0.90	1.61	2.38	0.74	2.38	0.28	0.72	0.57	0.45	0.86	0.50	1.70	0.87			
Tm	0.13	0.11	0.24	0.14	0.16	0.38	0.36	0.25	0.22	0.23	0.12	0.15	0.25	0.33	0.11	0.38	0.04	0.09	0.09	0.07	0.15	0.07	0.26	0.14			
Yb	0.83	0.70	1.53	0.94	0.95	2.59	2.51	1.66	1.59	1.67	0.91	0.91	1.58	2.34	0.88	2.33	0.27	0.68	0.47	0.42	0.98	0.47	1.66	0.87			
Lu	0.12	0.11	0.21	0.13	0.13	0.36	0.35	0.22	0.25	0.22	0.11	0.13	0.26	0.32	0.10	0.35	0.05	0.11	0.06	0.06	0.16	0.08	0.27	0.11			
Y	14.17	16.25	33.94	18.00	21.80	33.66	32.47	22.30	18.23	21.51	10.36	10.32	20.26	27.90	11.95	28.62	4.13	10.91	9.87	5.77	11.11	6.75	22.42	12.43			
ΣREE	19.27	18.29	21.12	15.37	12.92	42.11	37.97	60.43	35.71	64.05	20.59	13.78	35.26	37.38	24.61	55.01	58.98	73.52	59.37	20.09	40.16	24.57	62.20	31.11			
La _N /Yb _N	0.88	0.89	0.10	0.19	0.09	0.11	0.09	0.49	0.35	0.46	0.31	0.33	0.21	0.08	0.30	0.25	5.80	1.15	1.39	1.43	0.53	0.95	0.42	0.64			
δEu	0.71	0.59	0.50	0.57	0.72	0.05	0.03	0.08	0.19	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.08	0.14	0.12	0.36	0.11	0.17	0.24	0.24	0.23	0.11	0.11		

“-”表示未达到测试限。

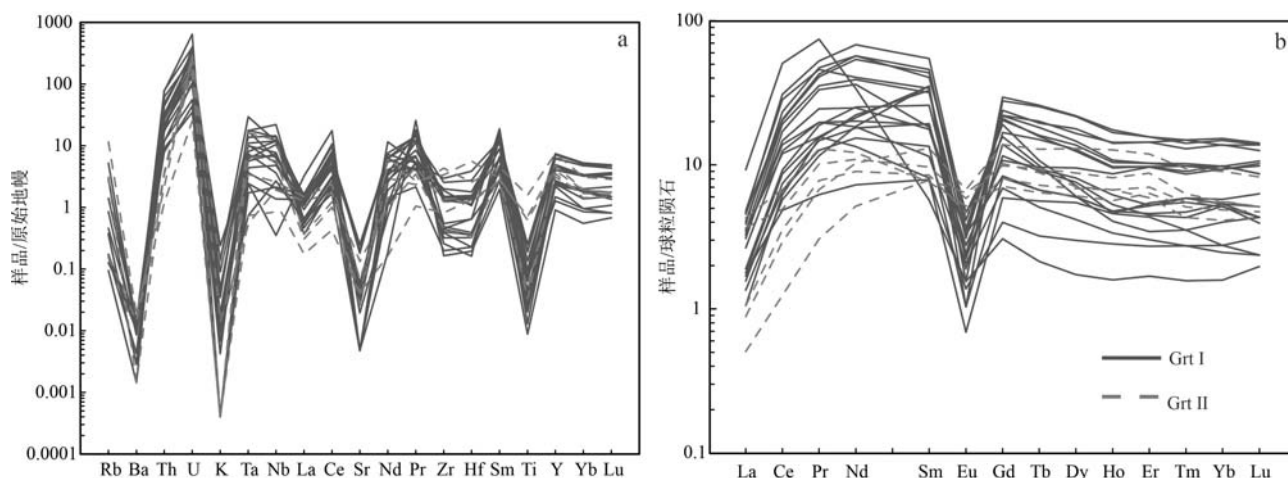


图 10 石竹山硅灰石矿床石榴子石微量元素蛛网图(a)和稀土元素配分图解(b) (标准化值引自 Sun and

McDonough, 1989)

Fig. 10 Primitive mantle-normalized trace element spider diagram (a) and chondrite-normalized REE diagrams (b) of garnets in Shizhushan wollastonite deposit (the standardized values according to Sun and McDonough, 1989)

高氧逸度条件下析出 Grt II 石榴子石。

6.1.2 酸碱性

已有研究表明, Eu 在热液中主要以 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 形式存在, 在不考虑氧逸度的情况下, 热液中 Eu 的价态主要取决于温度与离子形态 (Sverjensky, 1984; Bau, 1991)。低温条件下可以增强流体中 Eu 以 Eu^{3+} 形式存在的稳定性, 然而在 250°C 以上则 Eu^{2+} 离子占主导地位。与 Eu^{2+} 相比, Eu^{3+} 离子半径与 Ca^{2+} 离子半径更相近, 因此 Eu^{3+} 更容易进入石榴子石晶格, 导致正 Eu 异常产生; 而 Eu^{2+} 离子半径明显大于 Ca^{2+} 离子半径, 难以进行类质同像置换, 导致负 Eu 异常产生。此外, 在酸性条件下, REE 的配分受 Cl^- 控制 (Bau, 1991), Cl^- 可与 Eu^{2+} 形成稳定的 EuCl_4^{2-} 络合物, 从而增强 Eu^{2+} 在流体中的稳定性, 使得 Eu^{2+} 更难以从流体进入石榴子石晶格, 而 Cl^- 通常却不能与 REE^{3+} 有效结合 (Allen and Seyfried, 2005; Gaspar *et al.*, 2008), 导致石榴子石中一定程度的 Eu 含量亏损, 表现为负 Eu 异常。

石竹山矿床早期形成的 Grt I 石榴子石轻重稀土元素分异明显, 具有强烈的负 Eu 异常, 晚期形成的 Grt II 石榴子石则轻重稀土元素分异不明显, 且负 Eu 异常较弱 (图 9b)。考虑到接触变质型硅灰石的包裹体均一温度为 $200.10 \sim 380.00^\circ\text{C}$ (据罗玉竹未发表数据), 而矽卡岩化温度往往高于同期发生的接触变质作用, 认为在石榴子石结晶过程中 Eu^{2+} 占据主导地位。因而 Grt I 强烈的负 Eu 异常指示石榴子

石结晶时流体为酸性环境, Cl^- 与 Eu^{2+} 形成 EuCl_4^{2-} , 导致石榴子石中一定程度的 Eu 含量亏损; 而 Grt II 较 Grt I 负 Eu 异常更轻, 暗示结晶晚期流体酸性程度降低, 可能呈中酸性。

6.2 石榴子石物质来源分析

元素 Y 和 Ho 具有相同的价态和近乎相同的离子半径 (分别为 10.19 nm 和 10.15 nm , Shannon, 1976), 具有相同的地球化学性质和行为, 在许多地质过程中 Y/Ho 值常被用于示踪成矿物质来源与演化过程 (岳维好等, 2022)。Bau 和 Dulski (1995) 通过研究认为同源脉石矿物的 Y/Ho-La/Ho 大致呈水平分布。本文将石竹山矿床的围岩样品和石榴子石样品的 Y/Ho、La/Ho 值分别计算并投图 (图 11, 表 4)。从图中可以看出, 内矽卡岩与外矽卡岩的 Y/Ho 值有一定差距, 暗示两者的主要物质来源有较大差别, 内矽卡岩的物质来源更主要为花岗岩, 而外矽卡岩受大理岩影响较大。此外, Grt I 石榴子石与 Grt II 石榴子石的物源有一定差异, Grt II 与外矽卡岩有明显的同源性, 暗示其可能与外矽卡岩相似, 与大理岩有一定物质交换, 而 Grt I 的物质来源则更偏向于岩浆岩。

6.3 热液交代方式及水岩比值

石榴子石的生长过程能反映热液交代过程中流体交代方式和水岩比值。当系统处于开放状态下, 且水岩比值较高时, 氯化物络合物作为元素迁移的主要形式, 交代方式以渗滤交代为主; 当系统处于封

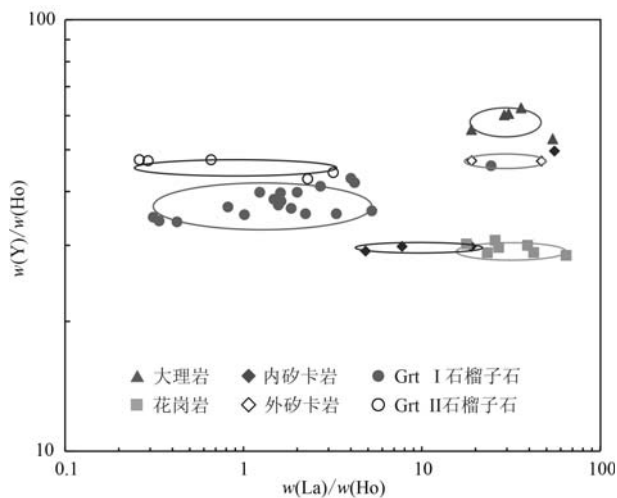


图 11 石竹山硅灰石矿床样品 Y/Ho-La/Ho 图解

Fig. 11 Plots of Y/Ho vs La/Ho in Shizhushan wollastonite deposit

表 4 石竹山硅灰石矿床样品 Y/Ho-La/Ho 测试结果

Table 4 Y/Ho-La/Ho test results of Shizhushan wollastonite deposit samples

样品编号	样品种类	Y/ 10^{-6}	Ho/ 10^{-6}	La/ 10^{-6}	Y/Ho	La/Ho	备注
ZK2002-H5	大理岩	1.82	0.03	0.92	60.67	30.67	
ZK403-bg11	大理岩	3.01	0.05	1.45	60.20	29.00	
ZK3501-H8	大理岩	1.67	0.03	0.57	55.67	19.00	
ZK3902-H13	大理岩	5.00	0.08	2.88	62.50	36.00	
ZK2801-H2	大理岩	4.24	0.08	4.33	53.00	54.13	
ZK2801-H10	内砂卡岩	39.06	1.31	24.87	29.82	18.98	王先广等, 2022
ZK3501-H15	内砂卡岩	166.13	5.71	27.63	29.09	4.84	
ZK3501-H16	内砂卡岩	103.25	3.46	26.79	29.84	7.74	
ZK2301-H11	内砂卡岩	3.97	0.08	4.43	49.63	55.38	
ZK2702-H8	外砂卡岩	12.73	0.27	5.14	47.15	19.04	
D402-B4	外砂卡岩	4.00	0.085	3.98	47.06	46.82	
J03-8-1*	中-粗粒花岗岩	58.9	1.91	49.2	30.84	25.76	钟玉芳等, 2011
M08-1*	中-粗粒花岗岩	37.5	1.25	48.9	30.00	39.12	
M09-1*	中-粗粒花岗岩	69.7	2.35	63.3	29.66	26.94	
M05-2*	中-粗粒花岗岩	40.4	1.4	32.6	28.86	23.29	
M12-1*	中-粗粒花岗岩	66.2	2.19	39	30.23	17.81	
M11-1*	细粒花岗岩	39.3	1.36	57.7	28.90	42.43	
J03-8-2*	细粒花岗岩	23.6	0.83	53.4	28.43	64.34	

部位的外砂卡岩带(透辉石砂卡岩带)主要发育墨绿色、红棕色石榴子石(Grt II),结晶程度较差,晶型较破碎,部分发育解理,厚度较小,石榴子石常与透辉石、方解石、硅灰石等共生,常见碎裂结构。结合石竹山矿区野外地质情况和两期石榴子石分布特征,早期渗滤交代可能发生在花岗岩与碳酸盐岩接触带上,相比于 Grt II 距离热源较近,由于所处位置既有充足物质又有合适的热量,且由于灰岩发育裂隙较

闭状态下,且水岩比值较低时,交代方式以扩散交代为主(Bau, 1991; Gaspar *et al.*, 2008; 李静婷, 2018; 边晓龙等, 2019)。一般来讲,渗滤交代过程中,矿物结晶速度较快,扩散交代过程则较慢。

石竹山硅灰石矿床石榴子石中, Grt I 发育振荡环带,含较多包裹体,且部分石榴子石生长晶面发生变化,说明其多形成于相对振荡、开放、高水岩比值的环境(Jamtveit and Andersen, 1992; Smith *et al.*, 2004; 赵珊茸, 2004; 纪敏等, 2018; 边晓龙等, 2019),通过渗滤交代形成; Grt II 有复杂环带生成,多发育菱形十二面体晶形,表明其形成于相对稳定、封闭、低水岩比值的环境下,通过扩散交代形成。

距离岩体较近的内砂卡岩带(石榴子石砂卡岩)发育大量红褐色的石榴子石(Grt I),结晶程度较高,晶型完整,环带发育,厚度较大;而距离岩体较远

多,使体系相对较为开放,水岩比值较高,接触交代方式以渗滤交代占主导,生成振荡环带发育的 Grt I 石榴子石(图 12a);随着热液向围岩迁移,物质和热量耗散,且由于在早期渗滤交代同时发生的重结晶作用充填了部分裂隙,使得体系由相对开放转为相对封闭,水岩比值降低,交代方式由渗滤交代转为扩散交代占主导,生成 Grt II 复杂环带的石榴子石(图 12b)。

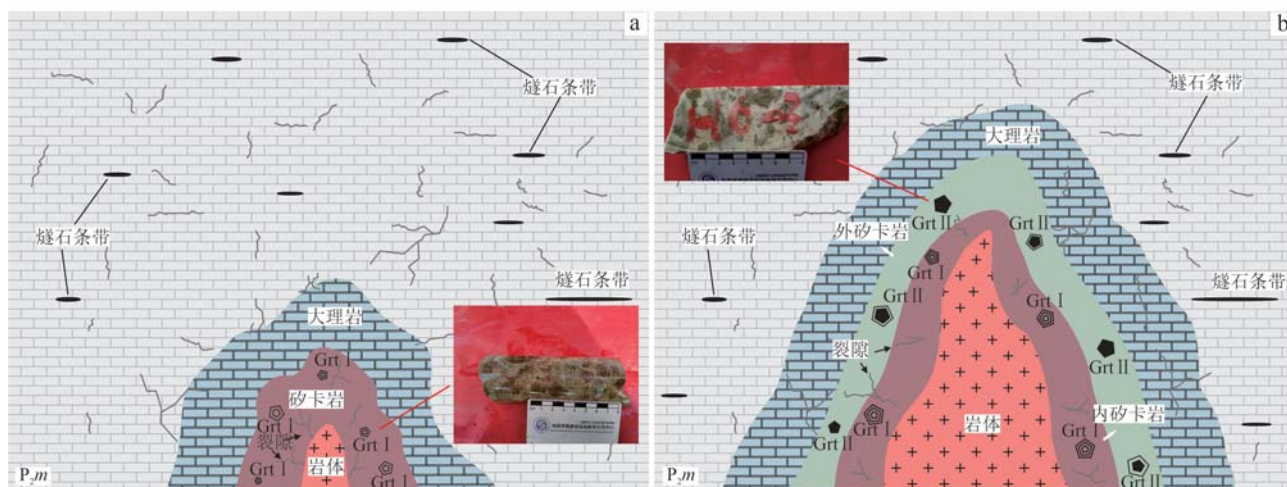


图 12 石竹山硅灰石矿床石榴子石生长模式图

Fig. 12 Growth model of garnets from Shizhushan wollastonite deposit

a—岩体侵位早期石榴子石生长模式; b—岩体侵位晚期石榴子石生长模式

a—growth pattern of garnet in early stage of rock mass emplacement; b—growth pattern diagram of garnet in late stage of rock mass emplacement

6.4 石榴子石与矿化关系

石榴子石在矽卡岩型矿床的形成过程中起到重要作用,尤其是矽卡岩内带。石榴子石化过程有利于脆性裂隙的发育和热液流体的运移,促进热液与围岩发生充分反应,并为高品位矿石硫化物沉淀提供容矿空间。因此,石榴子石化是成矿作用的准备阶段,也是矽卡岩较斑岩岩体中更富集金属硫化物的原因之一 (Somarin, 2004, 2010; 应立娟等, 2012; 高雪等, 2014)。

许多地质研究和单矿物成分测定显示不同类型的接触交代型金属矿床具有一定的石榴子石成分特征,反映矽卡岩矿床中石榴子石成分与金属矿化之间存在一定的关系 (赵一鸣等, 1990; 林文蔚等, 1990; Somarin, 2004, 2010; Tian *et al.*, 2019; Jiang *et al.*, 2020)。Meinert (1992) 收集了世界不同类型矽卡岩矿床中石榴子石的成分数据,并绘制了不同类型矽卡岩矿床中石榴子石的端员成分分布图 (图 13),将石竹山石榴子石与之对比可以看出,石竹山硅灰石矿床石榴子石投点均落于 Fe、Cu 区域,与 Mo 区域重叠较大,但石榴子石的投点也有部分落在 W 矿区域,而 Meinert 的分布图不能解决是否存在成 W 矿潜力的问题。Jiang 等 (2020) 总结了前人的不足,建立了一种新的根据微量元素判断矿化类型的方式—— $\lg \text{Ce}-\lg \text{U}$ 与 $\lg (\text{Ce}+\text{Hf})-\lg \text{U}$ 图解,并指出 $\lg \text{Ce}-\lg \text{U}$ 可以区分接触交代型 Cu、Pb-Zn、W 和 W-Sn 矿床, $\lg (\text{Ce}+\text{Hf})-\lg \text{U}$ 可以区分接触交代型 Cu、Cu-

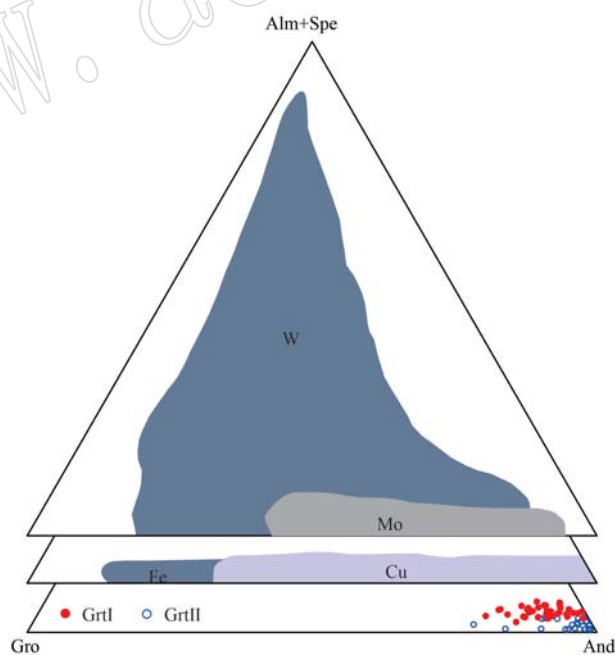


图 13 石竹山硅灰石矿床与世界不同类型矽卡岩矿床中石榴子石的成分对比 (底图据 Meinert, 1992)

Fig. 13 Comparison of garnet composition between Shizhushan wollastonite deposit and different skarn deposits in the world (modified after Meinert, 1992)

Mo、Fe-Zn、Pb-Zn 和 W 矿床。将石竹山矿床石榴子石进行投点 (图 14), 可以看见石榴子石在 $\lg \text{Ce}-\lg \text{U}$ 图解和 $\lg (\text{Ce}+\text{Hf})-\lg \text{U}$ 图解上大部分落在 Cu 矿床、Cu-Mo 矿床、Fe-Zn 矿床范围内, 仅两点落在 W-Sn 矿床范围内; 在 $\lg (\text{Ce}+\text{Hf})-\lg \text{U}$ 图解上则主要落在 Cu

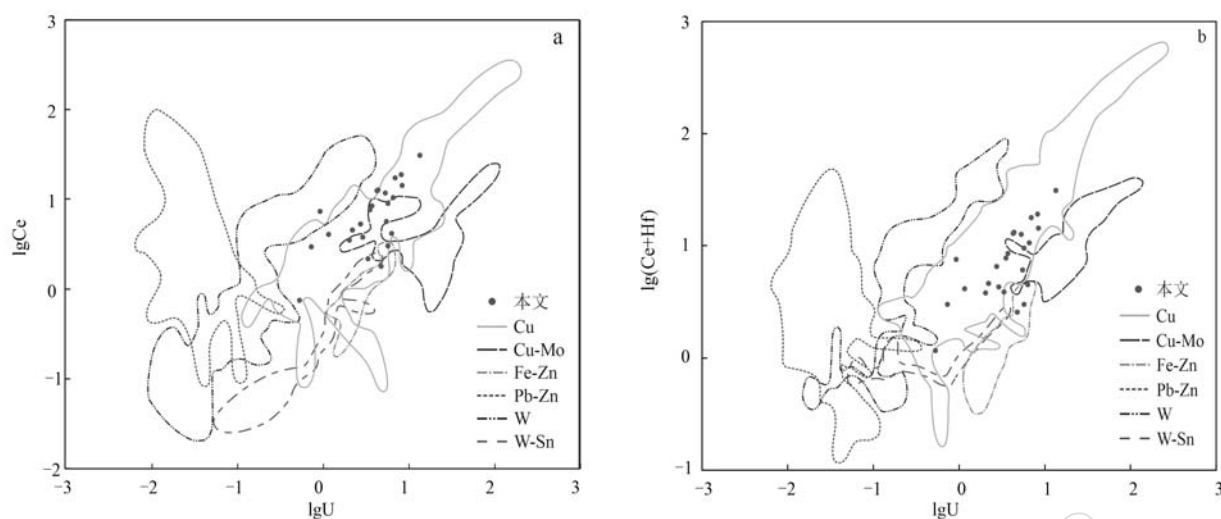


图 14 石竹山矿床石榴子石 $\lg\text{Ce}$ - $\lg\text{U}$ 和 $\lg(\text{Ce}+\text{Hf})$ - $\lg\text{U}$ 图解(底图据 Jiang *et al.*, 2020)

Fig. 14 Plots of $\lg\text{Ce}$ vs. $\lg\text{U}$ diagram and $\lg(\text{Ce}+\text{Hf})$ vs. $\lg\text{U}$ in garnets of different skarn deposits (after Jiang *et al.*, 2020)

矿床、Fe-Zn 矿床范围内,另有少量落在 Cu-Mo 矿床范围内。整体上,石竹山石榴子石微量元素指标所反映的潜在矿床类型与主量元素指标基本一致,都指示 Cu、Fe、Mo 矿化。结合矿区常见的黄铜矿化、斑铜矿化和黄铁矿化,偶见辉钼矿化的现象(图 5c~5f,图 6c~6f),认为石竹山石榴子石系列与 Cu、Fe、Mo 矿化密切相关。钦杭成矿带内发育了大量斑岩型-矽卡岩型铁、铜、金、钼矿床,如:江西德兴 Cu 矿床,朱溪 Cu-W 矿床,漓渚 Mo-Fe 矿床等,在这些矿床中,石榴子石中的端员组合和元素含量能够指示潜在伴生金属类型(郁凡等, 2022)。

综上,石竹山石榴子石的主量元素特征和微量元素特征显示其与 Cu、Fe、Mo 矿化密切相关,暗示该矿区有较大的成 Cu 多金属矿床的潜力,对该矿区的进一步勘探应重点考量 Cu、Fe、Mo 多金属矿化。

7 结论

(1) 石竹山硅灰石矿床石榴子石主要形成于 450~600℃ 的低压环境,属于钙铁榴石-钙铝榴石系列,以钙铁榴石为主,可细分为早、晚两期。早期石榴子石 Grt I 形成于相对振荡、开放、高水岩比值的环境,通过渗滤作用形成,主要产出于内矽卡岩带;晚期石榴子石 Grt II,形成于相对稳定、封闭、低水岩比值的环境下,通过扩散交代形成,主要产出于外矽卡岩带。

(2) 两期石榴子石都亏损大离子亲石元素 K、

Rb、Ba、Sr 等,而 Nb、Ta、Zr 等高场强元素相对含量较高,富集轻稀土元素(Ce、Pr、Nd、Sm),显示负铈异常特征。Grt II 的 ΣREE 、 δEu 值相比 Grt I 的较低。

(3) 石榴子石化过程有利于脆性裂隙的发育和热液流体的运移,是成矿作用的准备阶段。石竹山石榴子石系列与 Cu、Fe、Mo 矿化密切相关。

致谢 电子探针实验得到了西南石油大学地球科学与技术学院电子探针实验室陈曦老师的帮助,野外调研得到江西省国土空间调查规划研究院高级工程师胡正华的帮助,匿名审稿专家为本文提出了宝贵的意见,在此致以诚挚的感谢!

References

- Allen D E and Seyfried W E. 2005. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (3): 675~683.
- 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 behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2~3): 213~223.
- Bian Xiaolong, Zhang Jing and Wang Jialin, *et al.* 2019. In situ analysis of garnets from the Hongshan skarn copper deposit in Northwest Yun-

- nan Province and its geological implication[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(5): 1 463~1 477 (in Chinese with English abstract).
- Chen Cheng, Chen Sibao and Cheng Xuguang. 2018. Geological characteristics and genesis of wollastonite in Shizhushan-Zhangmuqiao mining area, Mengshan District, Jiangxi Province[J]. *Shanghai Land & Resources*, 39(4): 19~24 (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*, 10(10): 1 455~1 468.
- Fu Jinggang and Li Jian. 2018. Discussion on the multi-metal prospecting in Mengshan Mountains[J]. *Advances in Geosciences*, 8(5): 956~962 (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.
- 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.
- Jamtveit B and Andersen T B. 1992. Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19(3): 176~184.
- Jamtveit B and Hervig R L. 1994. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals[J]. *Science*, 263(5146): 505~508.
- 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).
- Jiang X J, Chen X, Zheng Y Y, *et al.* 2020. Decoding the oxygen fugacity of ore-forming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet[J]. *Ore Geology Reviews*, 126(2020): 103770.
- Liao Minghe. 2012. Geological characteristics and genesis of non-metallic and polymetallic deposits of Mengshan Region, Jiangxi Province[J]. *Advances in Geosciences*, 2(4): 211~216 (in Chinese with English abstract).
- Li Jingting. 2018. Typomorphic Characteristics of Garnet in Skarn Deposits and Identification of Mineralization[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Lin Wenwei, Zhao Yiming and Jiang Chongjun. 1990. Characteristics and geological significance of syngenetic monoclinic pyroxene-garnet in skarn deposit[J]. *Mineral Deposits*, 9(3): 195~207 (in Chinese).
- Liu Jingwei, Chen Bin, Chen Junsheng, *et al.* 2017. Highly differentiated granite from the Zhuxi tungsten (copper) deposit in northeastern Jiangxi Province: Petrogenesis and their relationship with W-mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(10): 3 161~3 182 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shaohua and Liu Yixuan. 2021. Mineral characteristics and prospecting direction of Shizhushan mining area in Mengshan area, Jiangxi Province[J]. *Mining Technology*, 21(S1): 46~50 (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).
- Lu Yuanfa, Ma Liyan, Qu Wenjun, *et al.* 2006. U-Pb and Re-Os isotope geochronology of Baoshan Cu-Mo polymetallic ore deposit in Hunan province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2 483~2 492 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Chen Maohong, Yuan Shunda, *et al.* 2011. Geological characteristics and temporal and spatial distribution of the Qinhang metallogenic belt in South China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 636~658 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H, *et al.* 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings[J]. *Miner Deposita*, 48(3): 267~294.
- Meinert L D. 1992. Skarns and skarn deposits[J]. *Geoscience Canada*, 19(4): 149~162.
- Meng Zhiyu, Xu Feilong, Ao Ping, *et al.* 2017. Geological characteristics and prospecting prediction of Mengshan ore field in Northwestern Jiangxi Province[J]. *World Nonferrous Metals*, (16): 105~106 (in Chinese with English abstract).
- No. 224 Geological Team, Jiangxi Coalfield Geology Bureau. 2018. Geological Report of General Prospecting of wollastonite deposit in Zhangmuqiao Mining area, Shizhushan-Shanggao County, Yushui District, Xinyu City, Jiangxi Province[R]. Jiangxi Mineral Resources Guarantee Service Center (in Chinese).
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751~767.
- 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.
- Song Honglin, Zhu Zhong and Yan Danping. 2003. Pingle depression belt in northern Jiangxi Province is compressive structure or giant tectonic window? [J]. *Geological Bulletin of China*, 22(2): 55~60 (in Chinese).
- Somarin A K. 2004. Garnet composition as an indicator of Cu mineralization: Evidence from skarn deposits of NW Iran[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 81(1~3): 47.
- Somarin A K. 2010. Garnetization as a ground preparation process for copper mineralization: Evidence from the Mazraeh skarn deposit, Iran [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 99(2): 343~356.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Sverjensky D M. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70~7.
- 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.
- Wang Xianguang, Ding Feng, Liu Shaohua, *et al.* 2022. Shizhushan Supersized Wollastonite Deposit in Western Jiangxi Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 78~100 (in Chinese).
- Wang Xianguang, Hu Zhenghua, Yu Xi, *et al.* 2019. Geological characteristics and prospecting significance of the Shizhushan superlarge wollastonite deposit in Mengshan, West Jiangxi Province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 40(2): 259~264 (in Chinese with English abstract).
- Wu Shenghua, Sun Dongyang and Li Jun. 2020. Comparison of trace elements in sulfides from the Shizhuyuan and Xianglushan W-polymetallic deposits: Constrained by LA-ICP-MS analysis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1): 245~256 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Qiuxiang and Yu Ling. 2019. Geological characteristics and prospecting direction of deposits in Mengshan Area, Jiangxi Province[J]. *World Nonferrous Metals*, (14): 254~255 (in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Mao J W, Zhu Q Q, *et al.* 2015. Geochemical constraints on Cu-Fe and Fe skarn deposits in the Edong district, Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 64(1): 425~444.
- 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(2020): 103725.
- Ying Lijuan, Tang Juxing, Wang Denghong, *et al.* 2012. Characteristics and genetic significance of garnet in Jiama copper deposit, Tibet[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(11): 1 735~1 747 (in Chinese).
- You Zhengyi, He Shufang and Yi Wenping. 2006. Geological characteristics and genesis of wollastonite deposit in Mengshan Area, Jiangxi Province[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, (S1): 116~120 (in Chinese).
- Yu Fan, Shu Qihai, Zeng Qingwen, *et al.* 2022. Chemical composition of garnet from the Xintianling skarn deposit in southern Hunan and its geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 78~90 (in Chinese with English abstract).
- Yue Weihao and Zhou Jiayi. 2022. Trace element characteristics of gold-bearing pyrite from Asihua gold deposit in East Kunlun, Qinghai Province and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 41(1): 106~120 (in Chinese with English abstract).
- Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, *et al.* 2013. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, Northern China: In situ LA-ICP-MS evidence[J]. *Lithos*, 190-191: 279~291.
- Zhao Haijie, Zheng Wei, Ouyang Zhixia, *et al.* 2021. Discovery and significance of Middle Jurassic W-Pb-Zn deposits in the Yangchun basin, southern Qin-Hang metallogenic belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(3): 927~942 (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).
- Zhao Shanrong. 2004. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Higher Education Press, 101~130 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Yiming, Lin Wenwei and Bi Chengsi. 1990. Chinese Skarn deposits [M]. Beijing, Geological Publishing House, 56~78 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Yufang, Ma Changqian, She Zhenbing, *et al.* 2011. U-Pb-Hf isotope of zircons, geochemistry and genesis of Mengshan granitoids in Northwestern Jiangxi Province[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 36(4): 703~720 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Qiaoqiao, Xie Guiping, Li Wei, *et al.* 2014. In situ analysis of gar-

nets from the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province, and its geological implication[J]. *China Geology*, 41(6): 1 944~1 963 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 边晓龙, 张 静, 王佳琳, 等. 2019. 滇西北红山矽卡岩型铜矿床石榴子石原位成分及其地质意义[J]. *岩石学报*, 35(5): 1 463~1 477.
- 陈 铖, 陈四宝, 成绪光. 2018. 江西蒙山地区石竹山-樟木桥矿区硅灰石地质特征及成因探讨[J]. *上海国土资源*, 39(4): 19~24.
- 付经刚, 李 坚. 2018. 蒙山地区多金属找矿思路探讨[J]. *地球科学前沿*, 8(5): 956~962.
- 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): 2 695~2 708.
- 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.
- 江西省煤田地质局二二四地质队. 2018. 江西省新余市渝水区石竹山-上高县樟木桥矿区硅灰石矿普查报告[R]. 江西省矿产资源保障服务中心.
- 廖明和. 2012. 江西蒙山地区非-多金属矿床地质特征与矿床成因[J]. *地球科学前沿*, 2(4): 211~216.
- 李静婷. 2018. 矽卡岩型矿床中石榴子石标型特征及对成矿作用的标识[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 林文蔚, 赵一鸣, 蒋崇俊. 1990. 矽卡岩矿床中共生单斜辉石-石榴子石特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 9(3): 195~207.
- 刘经纬, 陈 斌, 陈军胜, 等. 2017. 赣东北朱溪钨(铜)矿区高分异花岗岩的成因及与钨矿的关系[J]. *岩石学报*, 33(10): 3 161~3 182.
- 刘少华, 刘溢宣. 2021. 江西蒙山地区石竹山矿区矿产特征及找矿方向[J]. *采矿技术*, 21(S1): 46~50.
- 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.
- 路远发, 马丽艳, 屈文俊, 等. 2006. 湖南宝山铜-钨多金属矿床成岩成矿的 U-Pb 和 Re-Os 同位素定年研究[J]. *岩石学报*, 22(10): 2 483~2 492.
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. *地质学报*, 85(5): 636~658.
- 蒙智宇, 徐飞龙, 敖 平, 等. 2017. 赣西北蒙山矿田地质特征与找矿预测[J]. *世界有色金属*, (16): 105~106.
- 宋鸿林, 朱 忠, 颜丹平. 2003. 赣北萍乐拗陷是对冲构造还是巨型构造窗? [J]. *地质通报*, 22(2): 55~60.
- 王先广, 丁 枫, 刘少华, 等. 2022. 赣西石竹山超大型硅灰石矿床[M]. 北京: 地质出版社, 78~100.
- 王先广, 胡正华, 余 希, 等. 2019. 赣西蒙山地区石竹山超大型硅灰石矿床地质特征及找矿意义[J]. *地球学报*, 40(2): 259~264.
- 吴胜华, 孙冬阳, 李 军. 2020. 柿竹园和香炉山 W 多金属矿床中硫化物微量元素特征: 来自原位 LA-ICP-MS 分析[J]. *岩石学报*, 36(1): 245~256.
- 肖秋香, 余 玲. 2019. 江西蒙山地区矿床地质特征及找矿方向[J]. *世界有色金属*, (14): 254~255.
- 应立娟, 唐菊兴, 王登红, 等. 2012. 西藏甲玛超大型铜矿石榴子石特征及成因意义[J]. *地质学报*, 86(11): 1 735~1 747.
- 游正义, 何淑芳, 易文萍. 2006. 江西蒙山地区硅灰石矿床地质特征及成因探讨[J]. *东华理工学院学报*, (S1): 116~120.
- 郁 凡, 舒启海, 曾庆文, 等. 2022. 湘南新田岭矽卡岩型钨矿床石榴子石成分特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 38(1): 78~90.
- 岳维好, 周家喜. 2022. 青海东昆仑阿斯哈金矿床含金黄铁矿微量元素地球化学特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 41(1): 106~120.
- 赵海杰, 郑 伟, 欧阳志侠, 等. 2021. 钦杭成矿带南段阳春盆地中侏罗世钨铅锌矿床的厘定及意义[J]. *岩石学报*, 37(3): 927~942.
- 赵盼盼, 袁顺达, 原亚斌. 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.
- 赵珊茸. 2004. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 101~130.
- 赵一鸣, 林文蔚, 毕成思. 1990. 中国矽卡岩矿床[M]. 北京: 地质出版社, 56~78.
- 钟玉芳, 马昌前, 余振兵, 等. 2011. 赣西北蒙山岩体的锆石 U-Pb-Hf/地球化学特征及成因[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 36(4): 703~720.
- 朱乔乔, 谢桂青, 李 伟, 等. 2014. 湖北金山店大型接触交代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): 1 944~1 963.