

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2019.061>



石榴子石 U-Pb 定年在矽卡岩矿床中的应用： 以鄂东南高椅山硅灰石(-铜)矿床为例

张小波¹, 张世涛^{2*}, 陈华勇^{2,3}, 刘俊安¹, 程佳敏^{2,4}, 初高彬^{2,4}, 李莎莎^{2,4}

1. 湖北省地质调查院, 湖北武汉 430034
2. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东广州 510640
3. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东广州 510640
4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 石榴子石原位 U-Pb 定年是近年来新发展的低铀矿物同位素定年方法, 目前在矿床中成功应用的实例较少, 尤其是在非金属矿床中更为罕见. 基于详细的岩相学观察, 在鄂东南高椅山硅灰石(-铜)矿床中厘定出两期石榴子石, 分别为第一期深棕色石榴子石 Grt1 和第二期浅棕色石榴子石 Grt2. 电子探针成分分析(EMPA)表明, 两期石榴子石均属于钙铁榴石-钙铝榴石固溶体系列, 其中 Grt1 相对富 Fe ($\text{Adr}_{62.4}\text{Gro}_{36.5}\sim\text{Adr}_{94.4}\text{Gro}_0$), 而 Grt2 相对富 Al ($\text{Adr}_{32.6}\text{Gro}_{66.4}\sim\text{Adr}_{40.2}\text{Gro}_{58.6}$). 对 Grt1 和 Grt2 石榴子石进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年, 获得 T-W 下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 142.5 ± 2.0 Ma (2σ , MSWD = 1.30, $n = 38$) 和 136.0 ± 14.0 Ma (2σ , MSWD = 0.42, $n = 17$), 与矿区内广泛出露的石英二长闪长岩锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄 (139.8 ± 1.5 Ma; 2σ , MSWD = 0.10, $n = 22$) 在误差范围内一致, 证明二者之间存在密切的成因联系. 高椅山 Grt1 石榴子石具有较高的 U 含量和较低的普通铅含量, 此为 U-Pb 同位素测年成功的主要因素.

关键词: 石榴子石; U-Pb 定年; 硅灰石矽卡岩; 成矿年龄; 高椅山; 鄂东南; 地球化学.

中图分类号: P597

文章编号: 1000-2383(2020)03-856-13

收稿日期: 2019-01-07

Application of Garnet U-Pb Dating in the Skarn Deposit: A Case Study of Gaoyishan Wo (-Cu) Deposit in Southeast Hubei Province

Zhang Xiaobo¹, Zhang Shitao^{2*}, Chen Huayong^{2,3}, Liu Jun'an¹, Chu Gaobin^{2,4}, Cheng Jiamin^{2,4}, Li Shasha^{2,4}

1. Geological Survey of Hubei Province, Wuhan 430034, China
2. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou 510640, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In recent years, in situ U-Pb dating of garnet is a newly developed isotopic dating method about the low-U minerals, yet it has been scarcely applied in the ore deposits and especially in the nonmetal deposits. Based on detailed petrographic observations, two generation of garnets have been distinguished from the Gaojiashan Wo(-Cu) deposit in Southeast Hubei Province, namely the first generational garnet (Grt1) with dark-brown color and the second generational garnet (Grt2) with light-

基金项目: 自然资源部公益性行业科研专项(No.201511035); 中国地质调查局国土资源大调查项目(No.12120114037701).

作者简介: 张小波(1984-), 男, 硕士, 从事区域地质调查及找矿研究. ORCID:0000-0003-4023-9852. E-mail:919629808@qq.com

***通讯作者:** 张世涛, ORCID:0000-0003-4443-8242. E-mail:shitaozhang@gig.ac.cn

引用格式: 张小波, 张世涛, 陈华勇, 等, 2020. 石榴子石 U-Pb 定年在矽卡岩矿床中的应用: 以鄂东南高椅山硅灰石(-铜)矿床为例. 地球科学, 45(3):856-868.

brown color. Electron probe composition analysis (EMPA) shows that both of them belong to andradite to grossularite solid solution series, in which Grt1 is relatively rich in Fe ($\text{Adr}_{62.4}\text{Gro}_{36.5}$ to $\text{Adr}_{94.4}\text{Gro}_0$), while Grt2 is relatively rich in Al ($\text{Adr}_{32.6}\text{Gro}_{66.4}$ to $\text{Adr}_{40.2}\text{Gro}_{58.6}$). LA-ICP-MS U-Pb dating on Grt1 and Grt2 yield Tera-Wasserburg lower intercept $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 142.5 ± 2.0 Ma (2σ , MSWD=1.30, $n = 38$) and 136.0 ± 14.0 Ma (2σ , MSWD=0.42, $n = 17$), which is consistent with the weighted mean $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (139.8 ± 1.5 Ma; 2σ , MSWD=0.10, $n = 22$) of zircon in the quartz monzodiorite at Gaoyishan within the error range, indicating a close genetic relationship between them. The Grt1 with high U concentration and low common Pb content are the major factors for the success of U-Pb isotopic dating.

Key words: garnet; U-Pb dating; wollastonite skarn; ore-forming age; Gaoyishan; Southeast Hubei Province; geochemistry.

0 引言

矽卡岩型矿床是中国最重要的矿床类型之一, 不仅是中国铜、金、铁、钨、锡、钼和铋等金属的重要来源, 亦是部分非金属(宝石)矿产的主要来源(赵一鸣和林文蔚, 2012). 对于矽卡岩矿床成矿年代学方面的研究, 目前已有大量的报道, 如热液锆石、榍石和锡石的 U-Pb 定年、金云母/角闪石 Ar-Ar 定年、辉钼矿 Re-Os 及白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄等, 这些同位素年龄对深入认识矿床成因和找矿勘查具有重要的作用和意义(Li *et al.*, 2010a; Xie *et al.*, 2011b; Deng *et al.*, 2015; 张迪等, 2015; Zhang *et al.*, 2017). 然而, 在一些矿床实例中, 由于缺乏相关侵入体的出露或存在多期成矿作用叠加的现象(蔡明海等, 2006; Lu *et al.*, 2017), 导致上述定年方法有时不能准确限定矽卡岩或主成矿作用的形成年龄.

石榴子石是自然界分布较为广泛的矿物之一, 也是矽卡岩矿床中重要的蚀变矿物之一, 能够直接代表接触交代变质作用的起始时间(Meinert *et al.*, 2005). 石榴子石具有较高的 U-Pb 同位素体系封闭温度(>850 °C), 因而是潜在的 U-Pb 同位素测年对象(Mezger *et al.*, 1989; Deng *et al.*, 2017). 然而, 自然界中的石榴子石通常含有较低的 U 含量和较高的普通 Pb 含量, 且存在富 U 矿物包裹体, 如晶质铀矿、锆石、独居石、褐帘石等(DeWolf *et al.*, 1996; Lima *et al.*, 2012), 因而导致石榴子石原位 U-Pb 定年长期以来都未受到应有的关注. 最近, 在矽卡岩矿床中, 一些学者发现富 Fe 的钙铁铝榴石可以获得良好的 U-Pb 同位素年龄, 这些为理解矽卡岩矿床的成因提供了新的启示(Deng *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018; Wafforn *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).

鄂东南矿集区是长江中下游铜铁金多金属成矿带的重要组成部分, 亦是中国重要的矽卡岩型铜铁金多金属矿床的大型矿集区(舒全安等, 1992;

Xie *et al.*, 2011b; 张世涛等, 2018). 区内产有铜绿山、鸡冠嘴和桃花嘴等大型矽卡岩铜金(铁)矿床, 铜山口大型斑岩-矽卡岩铜钼矿床, 铁山、程潮和张福山等大型矽卡岩铁(铜)矿床以及阮家湾、龙角山和付家山等中-大型矽卡岩钨铜钼矿床等(图1). 此外, 在鄂东南地区, 近年来还发现一些非金属矿床, 如狮子立山大型锑(铅锌)矿床、冯家山大型硅灰石(一铜)矿床、高椅山小型硅灰石(一铜)矿床等(图1). 关于区内这些非金属矽卡岩矿床的成矿地质特征和矿床成因, 及其与铜铁金钨等金属矽卡岩矿床之间的成因联系, 目前还缺乏相关的研究和报道.

本文对高椅山硅灰石(一铜)矿床矽卡岩阶段的石榴子石和石英二长闪长岩的锆石进行 LA-ICP-MS U-Pb 同位素定年及微量元素分析, 紧密结合矿床地质及蚀变矿化期次特征, 研究了高椅山硅灰石(一铜)矽卡岩矿床的成矿时代, 探讨了石榴子石 U-Pb 定年的可靠性及意义, 为深入认识鄂东南地区早白垩世矽卡岩成矿事件提供更多的证据和启示.

1 地质背景及矿床地质

长江中下游铜铁金多金属成矿带位于扬子板块北缘、秦岭-大别山造山带和华北板块南侧, 南侧以阳兴-常州断裂为界, 北侧以襄樊-广济断裂和郟庐断裂为界, 自西向东依次分布鄂东南、九瑞、安庆-贵池、铜陵、庐枞、宁芜和宁镇 7 个中-大型矿集区(Mao *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2011b). 鄂东南地区位于长江中下游成矿带的最西段, 地处隆起至凹陷过渡的沉积环境, 区内地层从古生界到中生界均有发育, 古生界主要发育于西南部, 中生界分布较为广泛; 其中, 三叠系大冶组碳酸盐岩和蒲圻组砂页岩为该区矽卡岩矿床最主要的赋矿围岩(舒全安等, 1992).

在鄂东南地区, 大量的基性-中酸性侵入岩和

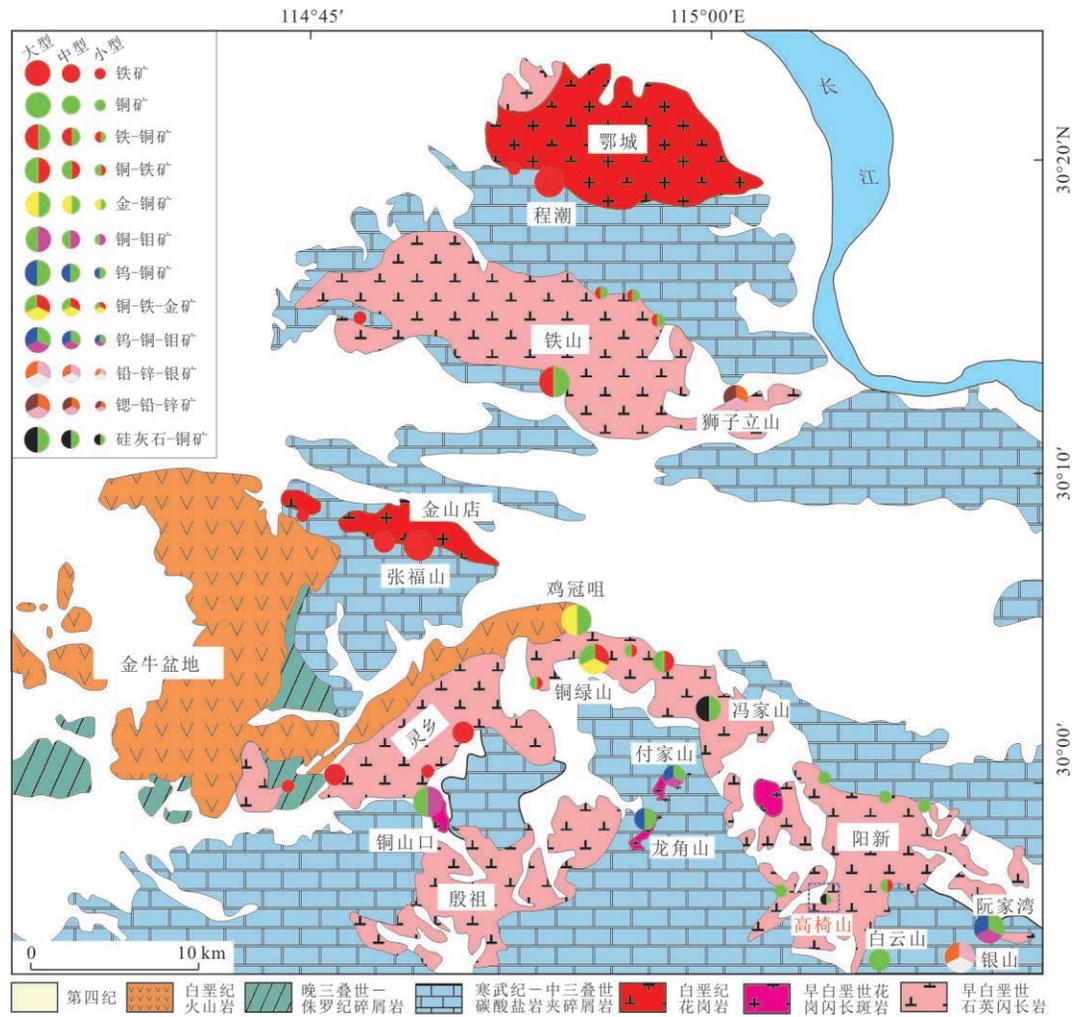


图 1 鄂东南地区岩浆岩及多金属矿床分布

Fig.1 The distribution of magmatic rocks and polymetallic deposits in Southeast Hubei Province

据舒全安等(1992)和张世涛等(2018)修改

火山岩发育,出露面积达 1 100 km²,约占全区面积的 23%。其中,火山岩主要发育于区内西南部的保安、金牛和灵乡镇附近,出露面积约 200 km²,属继承式火山岩盆地,自下而上可分为马架山组、灵乡组和大寺组,岩性包括玄武岩、英安岩、流纹岩、粗面岩等(舒全安等,1992;李瑞玲等,2012)。区内广泛发育中酸性侵入岩,主要包括殷祖、灵乡、阳新、金山店、铁山和鄂城 6 大岩体,以及铜绿山、铜山口、阮家湾、龙角山、南山茶厂等多个小岩株(图 1)。根据已发表的锆石 U-Pb 年代学数据,区内的岩浆活动被分为两期,分别为早期形成于 152~134 Ma 的辉长岩—闪长岩—花岗闪长岩—石英闪长岩—花岗闪长斑岩和晚期形成于 134~127 Ma 的花岗岩和火山岩(Li *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2011a; 李瑞玲等, 2012; Deng *et al.*, 2015; 张世涛等, 2018)。在这些中酸性侵入体的

周围,发育规模不等的(斑岩—)矽卡岩金属和非金属矿床(图 1)。已有的成矿年代学数据,包括辉钼矿 Re-Os、金云母 Ar-Ar、热液锆石 U-Pb 年龄等,表明鄂东南地区矽卡岩矿床的形成时代集中于 135~143 Ma,与区内早白垩世中酸性岩浆活动密切相关(Li *et al.*, 2008, 2010a, 2014; Xie *et al.*, 2011b; 朱乔乔等, 2014; Deng *et al.*, 2015)。

高椅山硅灰石(—铜)矿床位于鄂东南矿集区的东南部、阳新岩体的南端(图 1)。矿区周围出露的地层主要为第四系全新统的冲积亚粘土、亚砂土和砂砾(图 2)。在高椅山矿区,出露的岩浆岩主要为石英二长闪长岩,与阳新岩体的主岩性相一致。石英二长闪长岩主要呈浅灰—灰白色(图 3a),以中—粗粒二长结构为主,块状构造,主要由斜长石(50%~55%)、钾长石(18%~20%)、角闪石(12%~15%)和石英(~15%)组成(图 3a、3b)。副矿物有榍石、磁

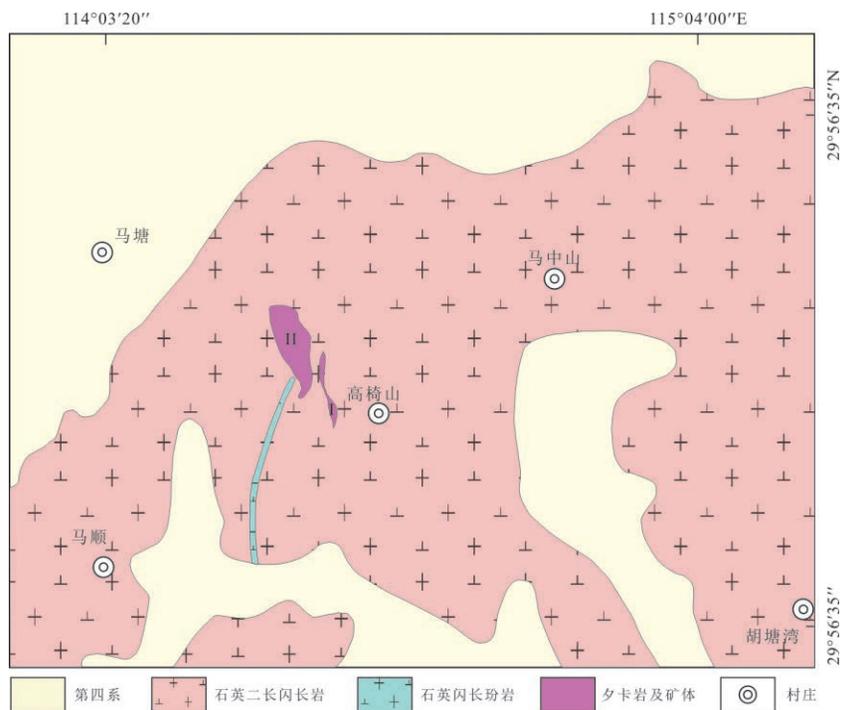


图2 鄂东南高椅山矽卡岩型硅灰石(一铜)矿床地质图
Fig.2 Geological map of the Gaoyishan Wo(-Cu) skarn deposit

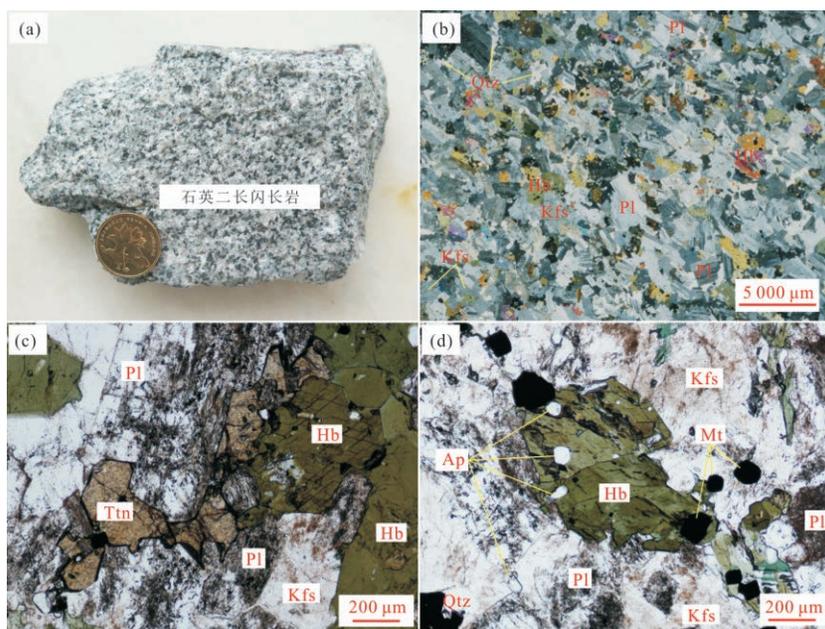


图3 高椅山硅灰石(一铜)矿床石英二长闪长岩手标本及显微特征

Fig.3 Hand specimen and photomicrograph of the quartz diorite in the Gaoyishan Wo(-Cu) deposit

a. 石英二长闪长岩(手标本照片); b. 石英二长闪长岩具二长结构, 主要由斜长石、钾长石、角闪石和石英组成(正交偏光显微照片); c. 石英二长闪长岩中的榴石, 主要呈半自形—他形粒状与角闪石、斜长石、钾长石等矿物共生(单偏光显微照片); d. 石英二长闪长岩中的磷灰石, 主要呈自形粒状被包裹在角闪石和钾长石中(单偏光显微照片). Pl. 斜长石; Kfs. 钾长石; Hb. 角闪石; Qtz. 石英; Ttn. 榴石; Ap. 磷灰石; Mt. 磁铁矿

铁矿、磷灰石、锆石和独居石等(图 3c、3d). 此外, 在矿区外围还发育后期的石英闪长岩玢岩脉侵入石英二长闪长岩(图 2). 在矿区内, 矽卡岩—矿体主要

呈大理岩捕虏体产于石英二长闪长岩与大理岩的接触带, 并由 I 号和 II 号矽卡岩—矿体组成. 其中, I 号矽卡岩—矿体位于矿区南东, 呈扁豆状, 岩性主

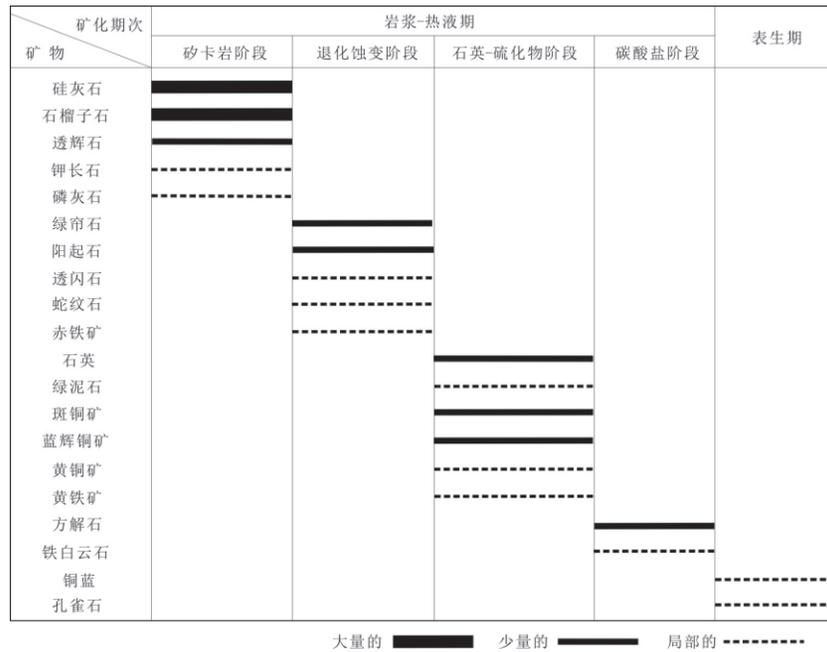


图 4 高椅山硅灰石(一铜)矿床蚀变矿化期次

Fig.4 Alteration and mineral paragenesis of the Gaoyishan Wo (-Cu) deposit

要为透辉石石榴子石矽卡岩,局部发生绿帘石化、阳起石化和高岭石化等蚀变,金属矿物主要为铜蓝,品位较低(图2)。II号矽卡岩一矿体位于I号矿体的北东向,呈透镜状,地表显示由南西到北东向逐渐变宽的特征(图2),且向深部南西向延伸;岩性主要为石榴子石硅灰石矽卡岩,局部发生透辉石化、绿帘石化和阳起石化蚀变;金属矿化主要以浸染状/弥散状含铜硫化物(斑铜矿、蓝辉铜矿、黄铜矿和铜蓝等)交代石榴子石一硅灰石矽卡岩为主,且局部的铜品位较高。

根据蚀变矿物共生组合及相互交代关系、矿体的结构构造等特征,将高椅山矿床的蚀变矿化期次划分为两期:岩浆一热液期和表生期。其中岩浆一热液期又可分为矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英一硫化物阶段和碳酸盐阶段。矽卡岩阶段是硅灰石形成的主要阶段,而石英一硫化物阶段是金属铜形成的主要阶段(图4)。

矽卡岩阶段:在大理岩捕虏体内形成大量的(透辉石)石榴子石硅灰石矽卡岩。硅灰石多呈现出乳白色,晶体以柱状、长柱状为主,集合体则呈纤维状和放射状。石榴子石主要呈囊状或不规则状分布在硅灰石中,且呈现出两期不同的石榴子石(图5a)。第一期石榴子石Grt1呈深棕色,局部发生绿帘石化蚀变;第二期石榴子石Grt2多见于Grt1的边部,呈浅棕色(图5a)。在背散射电子(BSE)图像下,两期石

榴子石呈现出显著的差别,其中Grt1偏亮而Grt2偏暗,暗示前者富Fe而后者富Al(图5b)。透辉石主要呈细粒状分布在石榴子石和硅灰石颗粒之间(图5c),或呈弥散状交代大理岩(图5d)。

退化蚀变阶段:以绿帘石和阳起石等钙质矽卡岩矿物为主。手标本及光学显微镜下可见绿帘石交代石榴子石Grt2,并被晚阶段的石英交代(图5e、5f)。阳起石多与绿帘石共生(图5g)。此外,局部还少量发育透闪石、蛇纹石及赤铁矿等退化蚀变矿物组合(图5h)。

石英一硫化物阶段:是高椅山矿床金属铜成矿的主要阶段,形成的矿石矿物主要是斑铜矿和蓝辉铜矿,其次是黄铜矿、铜蓝和黄铁矿等,脉石矿物主要是石英及少量的绿泥石(图5i~5m)。光学显微镜下可见大理岩中的绿泥石和石英交代绿帘石,且绿帘石中包裹有早阶段的磷灰石(图5i),硫化物主要呈弥散状或不规则状交代硅灰石或石榴子石(图5j~5m)。

碳酸盐阶段:晚阶段的碳酸盐化蚀变在高椅山矿区发育较少,主要以不规则状或脉状方解石(或铁白云石)交代早阶段的石英一硫化物或矽卡岩(图5l~5m)。

表生期:主要是地表的石英一硫化物阶段的斑铜矿、蓝辉铜矿、黄铜矿等硫化物发生次生氧化作用,形成铜蓝和孔雀石(图4)。

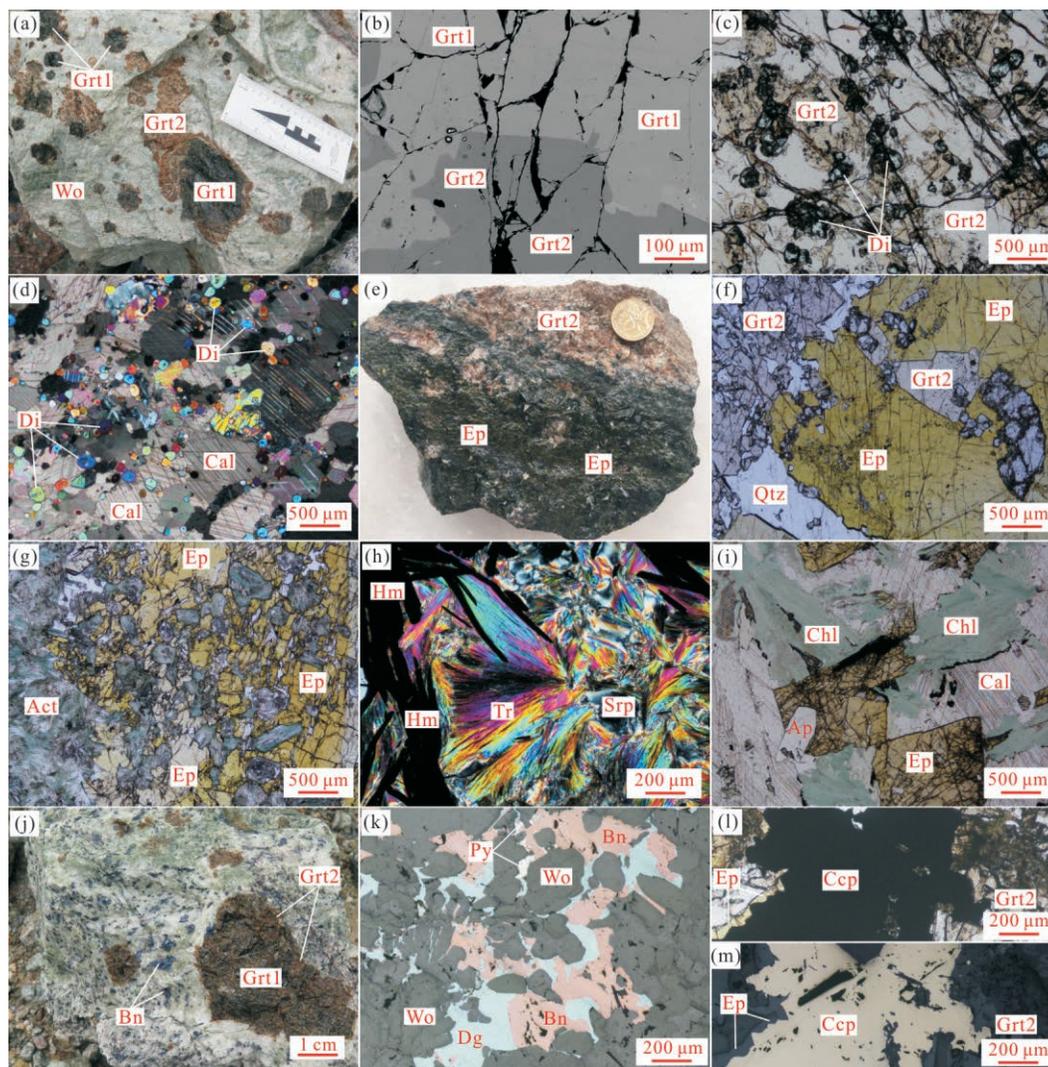


图5 高椅山硅灰石(一铜)矿床典型蚀变类型及矿物组合特征

Fig.5 Typical alteration and mineral assemblages in the Gaoyishan Wo (-Cu) deposit

a. 矽卡岩阶段的硅灰石和石榴子石,石榴子石可以分为第一期深棕色石榴子石(Grt1)和第二期浅棕色石榴子石(Grt2)(手标本照片);b. 矽卡岩阶段的两期石榴子石(背散射电子图像);c. 矽卡岩阶段的石榴子和透辉石,透辉石主要呈细粒状被包裹在石榴子石中(单偏光显微照片);d. 矽卡岩阶段的透辉石呈细粒状分布在大理岩中方解石颗粒的间隙(正交偏光显微照片);e. 退化蚀变阶段的绿帘石交代Grt2浅棕色石榴子石(手标本照片);f. 退化蚀变阶段的绿帘石交代Grt2石榴子石及透辉石,又被石英-硫化物阶段的石英交代(单偏光显微照片);g. 退化蚀变阶段的绿帘石和阳起石(单偏光显微照片);h. 退化蚀变阶段的透闪石、蛇纹石和赤铁矿组合(正交偏光显微照片);i. (大理岩中)石英-硫化物阶段的绿泥石和石英交代绿帘石,又可见磷灰石被绿帘石交代(单偏光显微照片);j. 石英-硫化物阶段的斑铜矿呈弥散状、不规则状等交代硅灰石-石榴子石-透辉石矽卡岩,石榴子石可分为核部的深棕色石榴子石(Grt1)和边部的浅棕色石榴子石(Grt2)(手标本照片);k. 石英-硫化物阶段的斑铜矿-蓝辉铜矿-黄铁矿呈不规则状交代硅灰石矽卡岩(反射光照片);l,m. 石榴子石(Grt2)局部发生绿帘石化蚀变,然后被黄铜矿交代,晚期有方解石交代Grt2石榴子石和黄铜矿(l为单偏光显微照片,m为反射光照片)。Wo. 硅灰石;Di. 透辉石;Cal. 方解石;Ep. 绿帘石;Qtz. 石英;Act. 阳起石;Hm. 赤铁矿;Tr. 透闪石;Srp. 蛇纹石;Ap. 磷灰石;Chl. 绿泥石;Bn. 斑铜矿;Dg. 蓝辉铜矿;Py. 黄铁矿;Ccp. 黄铜矿

2 样品及分析方法

本次研究的样品均采自高椅山硅灰石(一铜)矿床II号隐伏矿体. 石英二长闪长岩样品(16GYS-01)较新鲜,对样品中的锆石进行常规重砂分选后,在双目镜下挑选出晶形较完好和具有代表性的锆石颗粒进行制靶,然后对锆石进行透射光、反

射光观察及阴极发光(CL)照相. 通过对比,选择环带清晰、无裂缝且无包裹体的位置进行锆石U-Pb同位素测年和微量元素分析. 本次锆石CL照相在广州拓岩检测技术有限公司利用新购置的场发射扫描电镜(FE-SEM)完成.

用于电子探针成分分析(EMPA)和U-Pb同位素测年及微量元素分析的石榴子石样品均来自从

手标本上直接切取的光薄片.石榴子石的电子探针化学成分分析是利用中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室的 JEOL JXA-8230M 型电子探针完成的.电子探针所使用的加速电压为 15 kV, 电流为 20 nA, 束斑直径 1~2 μm . 标样采用美国 SPI 公司的矿物标样, 主要为: 含钛角闪石 (Ti)、磷灰石 (Ca)、斜长石 (Al)、方钠石 (Si)、磁铁矿 (Fe)、蔷薇辉石 (Mn) 和镁铝榴石 (Mg). 所有元素特征峰和上下背景的测量时间分别为 10 s 和 5 s. 所有数据都经过 ZAF 修正法进行校正. 通过对比石榴子石的电子探针成分分析结果, 选取一件相对富 Fe 的 Grt1 石榴子石样品 (16GYS-10) 进行原位 U-Pb 定年及微量元素测试. 需在光学显微镜和电子探针背散射 (BSE) 电子图像的基础上, 选取成分均匀、无矿物包裹体且无裂缝的光薄片位置进行测试分析.

锆石和石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年和微量元素分析在中山大学海洋学院广东省海洋资源与近岸工程重点实验室完成. 测试仪器为电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7700x) 和准分子激光剥蚀系统 (GeoLasPro) 联机, 激光器为 ArF 准分子激光器. 锆石和石榴子石的激光剥蚀束斑直径分别设置为 32 μm 和 60 μm , 激光能量密度为 5 J/cm², 剥蚀频率为 5 Hz. 实验中采用 He 作为剥蚀物质的载气, Ar 为辅助气. 锆石和石榴子石年龄计算采用标准锆石 91500 (1 062 Ma) 为外标来校正. 石榴子石标样 WS20 作为监控石榴子石测年的盲样. 监测数据表明, WS20 的 ²⁰⁶Pb/²³⁸U 加权平均年龄为 1 160 \pm 9 Ma (MSWD = 0.1, n = 10), 与推荐值在误差范围内一致 (~1 160 Ma; Yang *et al.*, 2018). 元素含量采用国际标样 NIST610 作为外标对测试样品进行校正. 剥蚀样品前先采集 18 s 的空白, 随后进行 45 s 的样品剥蚀, 剥蚀完成后进行 27 s 的样品池冲洗. 采样方式为单点剥蚀, 每完成 10 个测点的样品测试, 加测一次标样 NIST610、91500 和 WS20. 具体的分析步骤可参见 Fu *et al.* (2015) 和 Li *et al.* (2018). 对分析数据离线处理 (包括对样品和空白信号的选择、灵敏度漂移校正和元素含量分析) 采用 ICPMSDataCal 10.1 软件 (Liu *et al.*, 2010) 完成. 锆石和石榴子石年龄谱和图用 Isoplot 4.0 软件绘制. 石榴子石微量元素含量采用多外标单内标法进行校正.

3 结果

3.1 石榴子石电子探针成分

高椅山硅灰石 (一铜) 矿床两期石榴子石的电子探针成分分析结果详见附表 1. 两期石榴子石均属于钙铁榴石-钙铝榴石固溶体系列, 在石榴子石三角分类图中, 所有样品均落入全球矽卡岩型 Cu 矿床的范围内 (图 6).

第一期石榴子石 (Grt1) 的 SiO₂、CaO 和 MnO 含量分别为 35.61%~37.12%、32.97%~33.87% 和 0.18%~0.37%, Al₂O₃ 和 FeO^T (全铁) 含量分别为 1.74%~6.90% 和 21.58%~28.81%, MgO 和 TiO₂ 含量较低 (< 0.1%). 电子探针成分计算表明, Grt1 属于钙铁榴石-钙铝榴石 (Adr_{62.4}Gro_{36.5}~Adr_{94.4}Gro₀), 含有少量的镁铝榴石 (0.08%~0.43%) 和锰铝榴石 (0.50%~0.97%) (附表 1). 与 Grt1 相比, 第二期石榴子石 (Grt2) 的 SiO₂ (37.54%~37.93%)、CaO (34.08%~36.19%)、MnO (0.28%~0.49%)、Al₂O₃ (11.57%~11.93%) 和 TiO₂ (0.22%~0.61%) 的含量相对增高, 而 FeO^T 含量 (11.82%~14.76%) 相对降低. 电子探针成分计算表明, Grt2 属于钙铁榴石-钙铝榴石 (Adr_{32.6}Gro_{66.4}~Adr_{40.2}Gro_{58.6}), 含有少量的镁铝榴石 (0.08%~0.30%) 和锰铝榴石 (0.66%~1.19%) (附表 1).

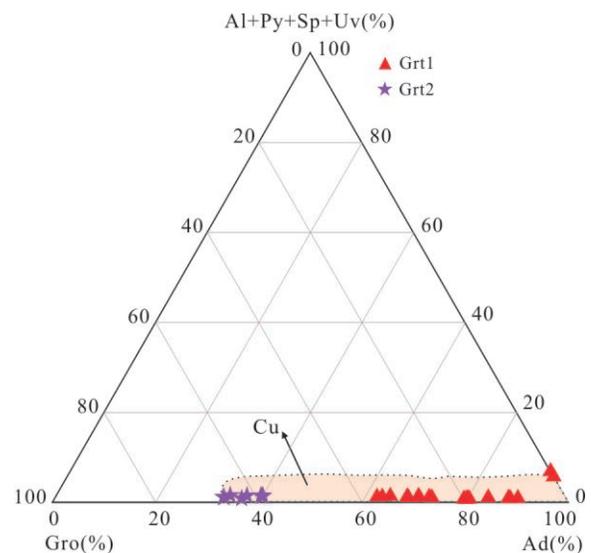


图 6 高椅山硅灰石 (一铜) 矿床石榴子石三角分类图解
Fig.6 Triangular classification diagram of garnet in the Gaoyishan Wo (-Cu) deposit

底图据 Meinert *et al.* (2005). Gro. 钙铝榴石; Adr. 钙铁榴石; Alm. 铁铝榴石; Py. 镁铝榴石; Spe. 锰铝榴石; Uv. 钙铬榴石

3.2 锆石 U-Pb 年龄及微量元素组成

样品 16GYS-01 为粗粒石英二长闪长岩,它的锆石裂缝较少,多为无色透明,呈自形一半自形柱状结构,粒径为 50~150 μm ,长宽比值多在 2~4 之间. CL 图像显示,大多数锆石颗粒具有清晰的震荡环带特征,属于典型的岩浆锆石(图 7a). 本次分析了 22 个锆石点,其 Th 含量为 $106 \times 10^{-6} \sim 300 \times$

10^{-6} , U 含量为 $133 \times 10^{-6} \sim 307 \times 10^{-6}$, Th/U 比值在 0.77~1.27 之间,绝大多数在 0.8~1.0 之间,与岩浆锆石一致(附表 2). 22 个岩浆锆石测试点的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄在 $138.5 \pm 3.2 \sim 141.6 \pm 3.7$ Ma 之间,加权平均年龄为 139.8 ± 1.5 Ma (2σ , $\text{MSWD} = 0.10, n = 22$)(图 7a).

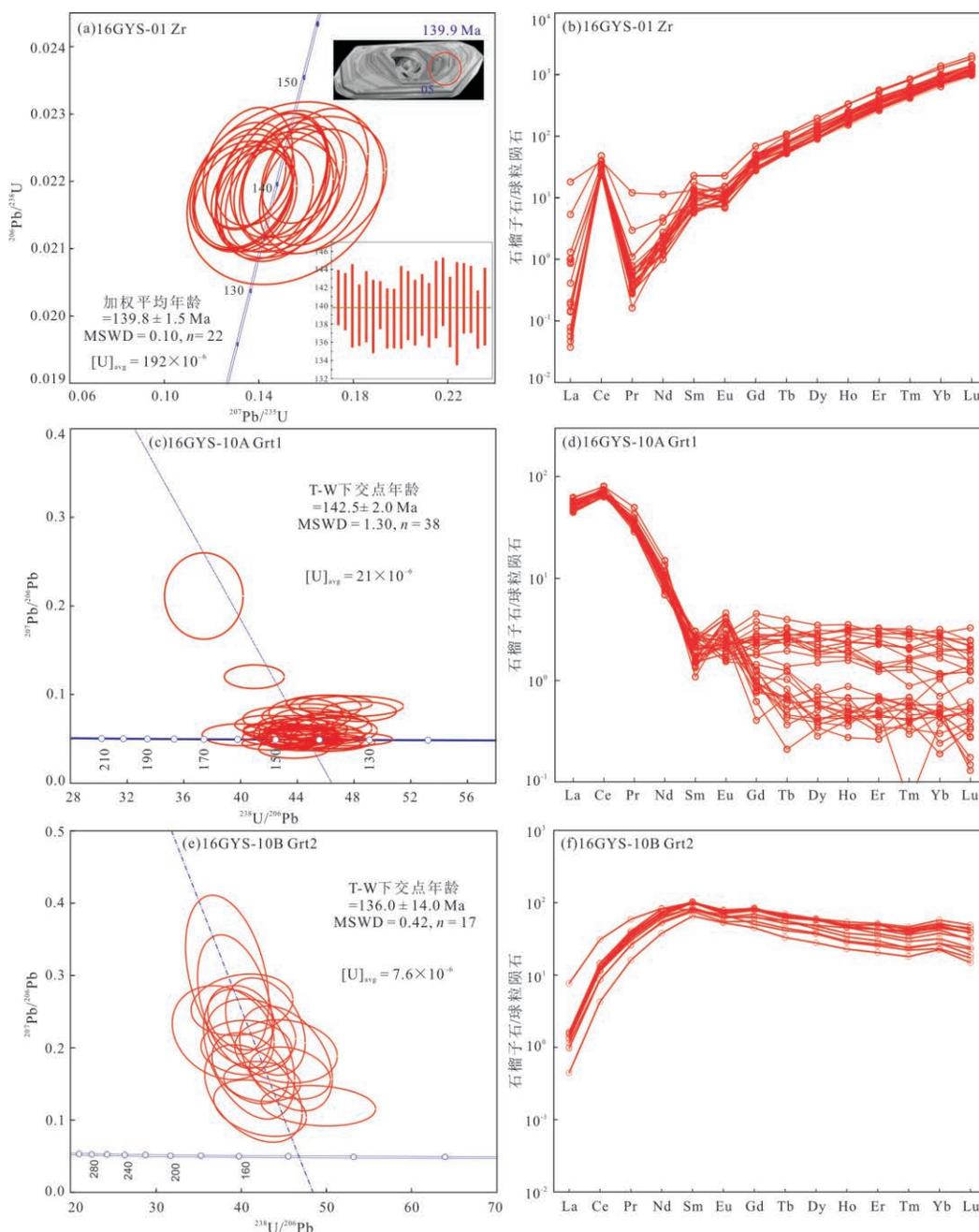


图 7 高椅山硅灰石(一铜)矿床石英二长闪长岩锆石和矽卡岩石榴子石 LA-ICP-MS U-Pb 年龄谐和图及稀土元素球粒陨石标准化配分曲线

Fig.7 LA-ICP-MS U-Pb concordia diagrams and chondrite-normalized REE patterns of zircon in the quartz diorites and garnet in the skarns from the Gaoyishan Wo(-Cu) deposit

球粒陨石标准化数据引自 Boynton *et al.* (1984)

此外,石英二长闪长岩的锆石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线呈重稀土富集型,且具有明显的Ce正异常,这与典型岩浆锆石的特征一致(图7b; Hoskin and Schaltegger, 2003). 石英二长闪长岩的稀土总量较高($\Sigma\text{REE} = 305.2 \times 10^{-6} \sim 623.4 \times 10^{-6}$), $\text{LREE} = 21.9 \times 10^{-6} \sim 49.0 \times 10^{-6}$, $\text{HREE} = 283.3 \times 10^{-6} \sim 592.7 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值在0.05~0.15之间(附表3).

3.3 石榴子石 U-Pb 年龄及微量元素组成

高椅山硅灰石(一铜)矿床1件石榴子石样品原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素分析结果见附表2. 样品16GYS-10为硅灰石石榴子石砂卡岩,含有两期石榴子石,其中第一期Grt1石榴子石明显富Fe,且石榴子石成分均匀,几乎不含矿物包裹体(图5b). 本次对Grt1共分析了38个U-Pb同位素点,其Th含量为 $1.1 \times 10^{-6} \sim 2.1 \times 10^{-6}$, U含量为 $15.0 \times 10^{-6} \sim 23.7 \times 10^{-6}$, 平均值为 21.1×10^{-6} ; 普通Pb含量为 $0 \sim 14.8 \times 10^{-6}$, 平均值为 5.3×10^{-6} (附表2). 38个Grt1石榴子石测试点获得1个T-W下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $142.5 \pm 2.0 \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 38, \text{MSWD} = 1.30$) (图7c). 高椅山Grt1石榴子石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线呈显著的LREE富集特征, ΣREE 为 $76.0 \times 10^{-6} \sim 98.2 \times 10^{-6}$, LREE 为 $75.2 \times 10^{-6} \sim 95.0 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.4 \times 10^{-6} \sim 3.9 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值在21.8~226.4之间,呈现出铕正异常特征($\delta\text{Eu} = 0.65 \sim 3.83$) (图7d, 附表3).

高椅山第二期Grt2石榴子石相对富Al, 成分均匀, 未见明显的包裹体(图5b). 本次对Grt2共分析了17个U-Pb同位素点, 其Th含量为 $0 \sim 3.2 \times 10^{-6}$, U含量为 $5.0 \times 10^{-6} \sim 10.2 \times 10^{-6}$, 平均值为 7.6×10^{-6} ; 普通Pb含量为 $0 \sim 23.9 \times 10^{-6}$, 平均值为 10.9×10^{-6} (附表2). 17个Grt2石榴子石测试点获得1个T-W下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $136.0 \pm 14.0 \text{ Ma}$ ($2\sigma, n = 17, \text{MSWD} = 0.42$) (图7e). Grt2石榴子石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线呈显著的LREE亏损特征, ΣREE 为 $78.7 \times 10^{-6} \sim 159 \times 10^{-6}$, LREE 为 $45.0 \times 10^{-6} \sim 105 \times 10^{-6}$, HREE 为 $33.7 \times 10^{-6} \sim 73.7 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值在1.07~2.61之间, 呈现出铕正异常特征($\delta\text{Eu} = 0.77 \sim 1.06$) (图7f, 附表3).

4 讨论

目前,低U矿物原位U-Pb同位素定年是同位素地球化学和矿床学领域内的热点之一. 低U矿物

U-Pb定年的成功与否主要取决于矿物中U含量和普通Pb含量的高低. 对低U矿物进行U-Pb同位素分析,较早的是运用同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS), 并已有的一些单矿物如锡石ID-TIMS U-Pb年龄的报道(Gulson and Jones, 1992; Yuan *et al.*, 2008). 然而, ID-TIMS法需要复杂的化学前处理,效率较低,且较难剔除富U矿物包裹体的影响(Li *et al.*, 2010a; Zhang *et al.*, 2017). 近年来,随着激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)分析技术的逐渐成熟,已经能够对多种低U矿物(如石榴子石、方解石、磷灰石等)进行原位U-Pb同位素分析,同时也可获得单矿物微量元素,极大地提高了实验的效率和数据精确度(Deng *et al.*, 2017; Seman *et al.*, 2017).

前人研究发现石榴子石内部存在较多的富U矿物包裹体,因而难以直接地用于原位U-Pb同位素定年(DeWolf *et al.*, 1996; Lima *et al.*, 2012). 然而,最近报道的一些来自砂卡岩矿床中的钙铁铝榴石中未发现明显的富U包裹体,且石榴子石晶格中U含量较高,能够满足原位U-Pb同位素测年的条件(Deng *et al.*, 2017; Wafforn *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). 本次研究中,在高椅山矿区的石榴子石中仅发现透辉石、硅灰石等少量矿物包裹体,未发现明显的富U包裹体. 此外,对高椅山Grt1石榴子石进行U-Pb同位素测年过程中,LA-ICP-MS获取的主要同位素信号,包括 ^{29}Si 、 ^{238}U 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{206}Pb 、 ^{232}Th 等都较平稳,且Grt1的U含量普遍较高,这些特征暗示高椅山Grt1石榴子石中的U主要来自矿物晶格中(图8, 附表2).

U在石榴子石中的赋存状态主要包括3种形式:(1)在十二面体位置替换 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Fe^{2+} 等二价阳离子;(2)在八次配位点替换离子半径相近的REE元素,特别是HREE元素;(3)晶体生长过程中的表面吸附(Jamtveit and Hervig, 1994; Smith *et al.*, 2004). 基于相似的离子半径和电价平衡理论($[\text{U}^{4+}]^{\text{VIII}} + 2[\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}]^{\text{IV}} = [\text{Ca}^{2+}]^{\text{VIII}} + 2[\text{Si}^{4+}]^{\text{IV}}$),高椅山Grt1石榴子石中的U主要是通过置换十二面体位置上的 Ca^{2+} 获得(Gaspar *et al.*, 2008); 而 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 等含量较低,且其与U含量的相关性较差. 另外,U含量与REE、LREE及HREE元素之间的相关性较差,这表明高椅山Grt1石榴子石中的U来自晶体生产过

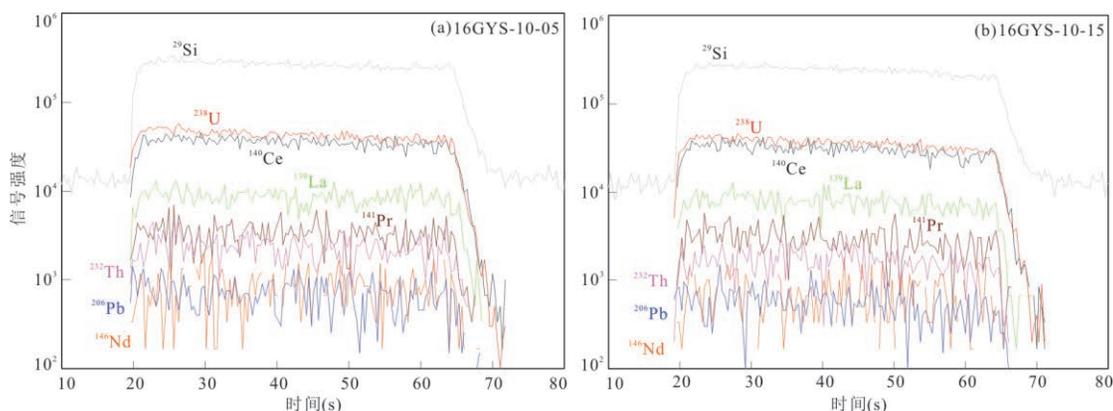


图 8 高椅山硅灰石(一铜)矿床石榴子石代表性 LA-ICP-MS 信号图

Fig.8 Representative time-resolved signals obtained by depth profile analyses of garnet from the Gaoyishan Wo (-Cu) deposit

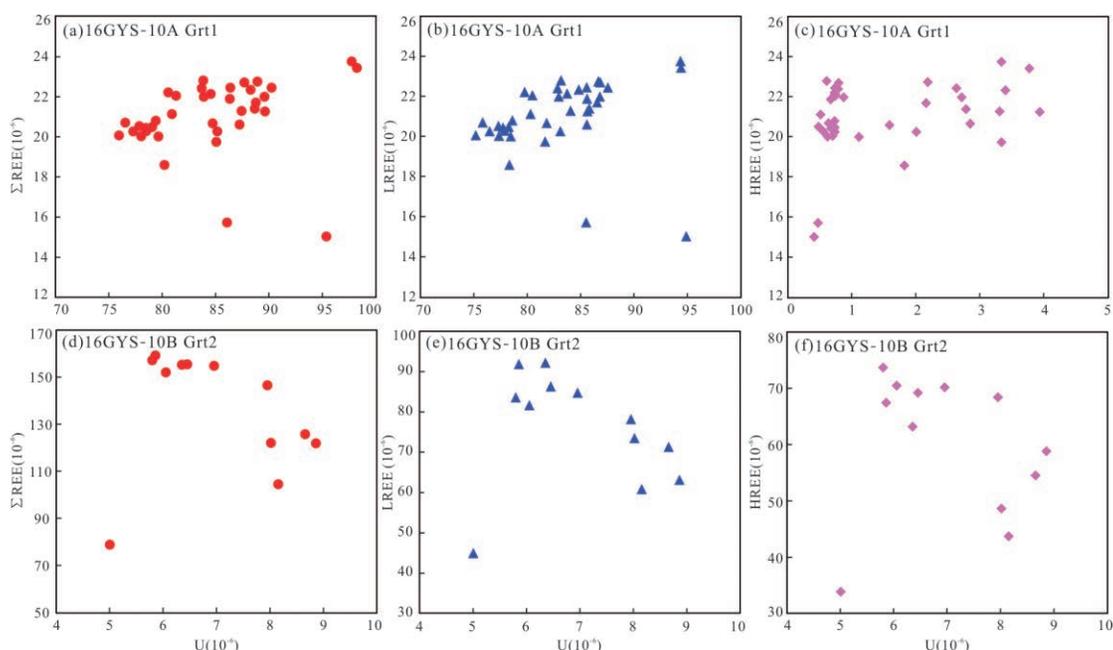


图 9 高椅山硅灰石-铜矿床石榴子石 U 与 Σ REE(a,d)、LREE(b,e)及 HREE(c,f)含量的相关关系

Fig.9 The relations between U and Σ REE (a, d), U and LREE (b, e) and U and HREE (c, f) in the Gaoyishan Wo-Cu deposit

程中的表面吸附作用的可能性较低(图 9a、9b、9d、9e; Jamtveit and Hervig, 1994; Smith *et al.*, 2004).高椅山 Grt1 石榴子石 U 含量与 HREE 元素之间的相关性较差,因而可以排除表面吸附成因(图 9c、9f).综上所述,笔者认为高椅山 Grt1 石榴子石中的 U 含量主要来自矿物晶格中,因而石榴子石 U-Pb 年龄能够代表矿物的形成年龄.

由于石榴子石原位 U-Pb 定年技术还在初步发展中,目前仍缺乏广泛适用的石榴子石 U-Pb 定年标样,因而在大多数情况下,学者们会选择其他标样矿物(如锆石 91500)来代替石榴子石标样(Deng *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).然而,不同矿物之间存在基体效应,

导致 U-Pb 测年数据的误差增大.为了降低基体效应带来的误差,通常选用较小的激光能量密度(Liu *et al.*, 2011).在本次石榴子石 U-Pb 测年过程中,笔者选取了较小的激光能量密度(5 J/cm²),从而有效地降低了基体效应带来的误差.Wafforn *et al.* (2018) 研究发现,与已有的石榴子石标样 Willsboro 相比(Seman *et al.*, 2017),锆石 91500 标样可以有效地矫正石榴子石测年过程中产生的 U-Pb 同位素分馏和质量歧视,这表明 91500 可用作石榴子石 U-Pb 测年的标样.

由于高椅山 Grt1 石榴子石部分 U-Pb 测点含有较高的普通 Pb 含量,因而本文采用 Tera-Wasserburg (T-W) 图解来避免普通 Pb 的影响.

LA-ICP-MS U-Pb 定年结果表明, Grt1 (16GYS-10) 的 T-W 下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 142.5 ± 2.0 Ma (2σ , MSWD = 1.30, $n = 38$) (图 7c). 在高椅山矿区, 石榴子石主要形成于矽卡岩阶段, 且与硅灰石、透辉石等矿物共生 (图 5). 因此, 笔者认为 ~ 143 Ma 的年龄不仅能够代表高椅山矽卡岩的形成时间, 也能够代表高椅山硅灰石 (一铜) 矿床的成矿年龄. 这一结果也与矿区内广泛出露的石英二长闪长岩的年龄 (139.8 ± 1.5 Ma) 在误差范围内一致, 证明二者之间存在密切的成因联系.

在鄂东南地区的东南部, 围绕着阳新岩体的边部及侵入接触带附近, 产有一系列小型至大型的矽卡岩铜多金属矿床, 如铜绿山铜铁金矿床、鸡冠嘴铜金矿床、石头嘴铜铁矿床、东角山铜矿床、赤马山铜矿床、欧阳山铜矿床等 (图 1). 前人已发表的年代学数据表明, 这些矽卡岩矿床的成岩成矿时代都集中在 139~143 Ma (Li *et al.*, 2009, 2010a, 2010b, 2014; Xie *et al.*, 2011a, 2011b; 丁丽雪等, 2016; 张世涛等, 2018). 而与上述矽卡岩铜多金属矿床不同, 高椅山和冯家山硅灰石 (一铜) 矿床主要产于阳新岩体的内部, 且矽卡岩及矿体多产于大理岩捕虏体. 本文的相关研究表明, 高椅山硅灰石 (一铜) 矿床的成岩成矿年龄 (140~143 Ma) 与阳新岩体周围其他矽卡岩铜多金属矿床的年龄在误差范围内一致, 证明它们之间具有相似的成因联系.

5 结论

(1) 基于详细的岩相学观察, 将高椅山硅灰石 (一铜) 矿床的成矿期次依次划分为岩浆-热液期和表生期, 其中岩浆-热液期又可分为矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段; 矽卡岩阶段是硅灰石形成的主要阶段, 石英-硫化物阶段则是金属铜形成的主要阶段.

(2) 高椅山石榴子石可分为第一期深棕色富 Fe 石榴子石 (Grt1) 和第二期浅棕色富 Al 石榴子石 (Grt2); 对 Grt1 和 Grt2 石榴子石进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年, 获得 T-W 下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 142.5 ± 2.0 Ma 和 136.0 ± 14.0 Ma, 与矿区内出露的石英二长闪长岩锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄 (139.8 ± 1.5 Ma) 在误差范围内一致, 证明二者之间存在密切的成因联系.

致谢: 野外工作得到湖北省地质调查院和湖北省地质局第一地质大队的支持, 室内石榴子石和锆

石 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测年得到中山大学海洋学院付宇副教授和刘莹工程师的帮助, 石榴子石电子探针成分分析得到中国科学院广州地球化学研究所邢长明副研究员的帮助, 在此一并表示衷心的感谢!

附表见本刊官网 (<http://www.earth-science.net>).

References

- Boynton, W. V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In: Henderson, P., ed., Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam.
- Cai, M. H., Chen, K. X., Qu, W. J., et al. 2006. Geological Characteristics and Re-Os Dating of Hehuaping Tin-Polymetallic Deposit, Southern Hunan Province. *Mineral Deposits*, 25(3): 263–268 (in Chinese with English abstract).
- Deng, X. D., Li, J. W., Luo, T., et al., 2017. Dating Magmatic and Hydrothermal Processes Using Andradite-Rich Garnet U-Pb Geochronometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172: 1–11. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1389-2>
- Deng, X. D., Li, J. W., Zhou, M. F., et al., 2015. In-Situ LA-ICPMS Trace Elements and U-Pb Analysis of Titanite from the Mesozoic Ruanjiawan W-Cu-Mo Skarn Deposit, Daye District, China. *Ore Geology Reviews*, 65: 990–1004. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.08.011>
- DeWolf, C. P., Zeissler, C. J., Halliday, A. N., et al., 1996. The Role of Inclusions in U-Pb and Sm-Nd Garnet Geochronology: Stepwise Dissolution Experiments and Trace Uranium Mapping by Fission Track Analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(1): 121–134. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00367-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00367-3)
- Ding, L. X., Huang, G. C., Xia, J. L., 2016. Genesis of Yangxin Complex in Southeastern Hubei: Evidence of LA-ICP-MS Zircon U-Pb Age and Hf Isotope. *Geological Journal of China Universities*, 22(3): 443–458 (in Chinese with English abstract).
- Fu, Y., Sun, X. M., Lin, H., et al., 2015. Geochronology of the Giant Beiya Gold-Polymetallic Deposit in Yunnan Province, Southwest China and Its Relationship with the Petrogenesis of Alkaline Porphyry. *Ore Geology Reviews*, 71: 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.05.016>
- 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. *Geochimica et Cos-*

- mochimica Acta*, 72(1): 185 — 205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
- Gulson, B. L., Jones, M. T., 1992. Cassiterite: Potential for Direct Dating of Mineral Deposits and a Precise Age for the Bushveld Complex Granites. *Geology*, 20(4): 355 — 358. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1992\)0200355:cpfddo>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1992)0200355:cpfddo>2.3.co;2)
- Hoskin, P. W. O., Schaltegger, U., 2003. The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 27 — 62. <https://doi.org/10.2113/0530027>
- Jamtveit, B., Hervig, R. L., 1994. Constraints on Transport and Kinetics in Hydrothermal Systems from Zoned Garnet Crystals. *Science*, 263(5146): 505 — 508. <https://doi.org/10.1126/science.263.5146.505>
- Li, D. F., Fu, Y., Sun, X. M., 2018. Onset and Duration of Zn-Pb Mineralization in the Talate Pb-Zn (-Fe) Skarn Deposit, NW China: Constraints from Spessartine U-Pb Dating. *Gondwana Research*, 63: 117 — 128. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.05.013>
- Li, J. W., Deng, X. D., Zhou, M. F., et al., 2010a. Laser Ablation ICP-MS Titanite U-Th-Pb Dating of Hydrothermal Ore Deposits: A Case Study of the Tonglushan Cu-Fe-Au Skarn Deposit, SE Hubei Province, China. *Chemical Geology*, 270(1-4): 56 — 67. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.005>
- Li, X. H., Li, W. X., Wang, X. C., et al., 2010b. SIMS U-Pb Zircon Geochronology of Porphyry Cu-Au-(Mo) Deposits in the Yangtze River Metallogenic Belt, Eastern China: Magmatic Response to Early Cretaceous Lithospheric Extension. *Lithos*, 119(3-4): 427 — 438. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.07.018>
- Li, J. W., Vasconcelos, P. M., Zhou, M. F., et al., 2014. Longevity of Magmatic-Hydrothermal Systems in the Daye Cu-Fe-Au District, Eastern China with Implications for Mineral Exploration. *Ore Geology Reviews*, 57: 375 — 392. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.08.002>
- Li, J. W., Zhao, X. F., Zhou, M. F., et al., 2008. Origin of the Tongshankou Porphyry-Skarn Cu-Mo Deposit, Eastern Yangtze Craton, Eastern China: Geochronological, Geochemical, and Sr-Nd-Hf Isotopic Constraints. *Mineralium Deposita*, 43(3): 315 — 336. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0161-3>
- Li, J. W., Zhao, X. F., Zhou, M. F., et al., 2009. Late Mesozoic Magmatism from the Daye Region, Eastern China: U-Pb Ages, Petrogenesis, and Geodynamic Implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157(3): 383 — 409. <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0341-x>
- Li, R. L., Zhu, Q. Q., Hou, K. J., et al., 2012. Zircon U-Pb Dating and Hf Isotopic Compositions of Granite Porphyry and Rhyolite Porphyry from Jingniu Basin in the Middle-Lower Yangtze River Belt and Its Geological Significance. *Acta Petrologica Sinica*, 28(10): 3347 — 3360 (in Chinese with English abstract).
- Lima, S. M., Corfu, F., Neiva, A. M. R., et al., 2012. U-Pb ID-TIMS Dating Applied to U-Rich Inclusions in Garnet. *American Mineralogist*, 97(5-6): 800 — 806. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3930>
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Zong, K. Q., et al., 2010. Reappraisal and Refinement of Zircon U-Pb Isotope and Trace Element Analyses by LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 55(15): 1535 — 1546. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-3052-4>
- Liu, Z. C., Wu, F. Y., Guo, C. L., et al., 2011. In Situ U-Pb Dating of Xenotime by Laser Ablation (LA)-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 56(27): 2948 — 2956. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4657-y>
- Lu, W. J., Chen, H. Y., Zhang, L., et al., 2017. Age and Geochemistry of the Intrusive Rocks from the Shaquanzi-Hongyuan Pb-Zn Mineral District: Implications for the Late Carboniferous Tectonic Setting and Pb-Zn Mineralization in the Eastern Tianshan, NW China. *Lithos*, 294-295: 97 — 111. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.10.009>
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Duan, C., et al., 2011. A Tectono-Genetic Model for Porphyry-Skarn-Stratabound Cu-Au-Mo-Fe and Magnetite-Apatite Deposits along the Middle-Lower Yangtze River Valley, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 294 — 314. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.07.010>
- Meinert, L. D., Dipple, G. M., Nicolescu, S., 2005. World Skarn Deposits. In: Hedenquist, J. W., Thompson, J. F. H., Goldfarb, R. J., eds., Economic Geology 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, Colorado.
- Mezger, K., Hanson, G. N., Bohlen, S. R., 1989. U-Pb Systematics of Garnet: Dating the Growth of Garnet in the Late Archean Pikwitonei Granulite Domain at Cauchon and Natawahunan Lakes, Manitoba, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(2): 136 — 148. <https://doi.org/10.1007/bf00375301>
- Seman, S., Stockli, D. F., McLean, N. M., 2017. U-Pb Geochronology of Grossular-Andradite Garnet. *Chemical Geology*, 460: 106 — 116. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.020>

- Shu, Q. A., Chen, P. L., Cheng, J. R., et al., 1992. Geology of Iron-Copper Deposits in Eastern Hubei Province. Metallurgic Industry Press, Beijing (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. *Journal of Petrology*, 45(3): 457–484. <https://doi.org/10.1093/petrology/egg087>
- Wafforn, S., Seman, S., Kyle, J. R., et al., 2018. Andradite Garnet U-Pb Geochronology of the Big Gossan Skarn, Ertzberg-Grasberg Mining District, Indonesia. *Economic Geology*, 113(3): 769–778. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4569>
- Xie, G. Q., Mao, J. W., Zhao, H. J., 2011a. Zircon U-Pb Geochronological and Hf Isotopic Constraints on Petrogenesis of Late Mesozoic Intrusions in the Southeast Hubei Province, Middle - Lower Yangtze River Belt (MLYRB), East China. *Lithos*, 125(1–2): 693–710. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.04.001>
- Xie, G. Q., Mao, J. W., Zhao, H. J., et al., 2011b. Timing of Skarn Deposit Formation of the Tonglushan Ore District, Southeastern Hubei Province, Middle - Lower Yangtze River Valley Metallogenic Belt and Its Implications. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 62–77. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.05.005>
- Yang, Y. H., Wu, F. Y., Yang, J. H., et al., 2018. U-Pb Age Determination of Schorlomite Garnet by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(2): 231–239. <https://doi.org/10.1039/c7ja00315c>
- Yuan, S. D., Peng, J. T., Hu, R. Z., et al., 2008. A Precise U-Pb Age on Cassiterite from the Xianghualing Tin-Polymetallic Deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382. <https://doi.org/10.1007/s00126-007-0166-y>
- Zhang, D., Zhang, W. L., Wang, R. C., et al., 2015. Quartz-Vein Type Tungsten Mineralization Associated with the Indosinian (Triassic) Gaoling Granite, Miao'ershan Area, Northern Guangxi. *Geological Review*, 61(4): 817–834 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. T., Chen, H. Y., Han, J. S., et al., 2018. Geochronology, Geochemistry, and Mineralization of Quartz Monzodiorite and Quartz Monzodiorite Porphyry in Tonglushan Cu-Fe-Au Deposit, Edongnan Ore District, China. *Geochimica*, 47(3): 240–256 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. Q., Lehmann, B., Seltmann, R., et al., 2017. Cassiterite U-Pb Geochronology Constrains Magmatic-Hydrothermal Evolution in Complex Evolved Granite Systems: The Classic Erzgebirge Tin Province (Saxony and Bohemia). *Geology*, 45(12): 1095–1098. <https://doi.org/10.1130/g39634.1>
- Zhang, Y., Shao, Y. J., Zhang, R. Q., et al., 2018. Dating Ore Deposit Using Garnet U-Pb Geochronology: Example from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au Deposit, Eastern China. *Minerals*, 8(1): 1–19. <https://doi.org/10.3390/min8010031>
- Zhao, Y. M., Lin, W. W., et al., 2012. Skarn Deposits in China. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Q. Q., Xie, G. Q., Jiang, Z. S., et al., 2014. Characteristics and in Situ U-Pb Dating of Hydrothermal Titanite by LA-ICP-MS of the Jingshandian Iron Skarn Deposit, Hubei Province. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1322–1338 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡明海, 陈开旭, 屈文俊, 等, 2006. 湘南荷花坪锡多金属矿床地质特征及辉钼矿 Re-Os 测年. *矿床地质*, 25(3): 263–268.
- 丁丽雪, 黄圭成, 夏金龙, 2016. 鄂东南地区阳新复式岩体成因: LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素证据. *高校地质学报*, 22(3): 443–458.
- 李瑞玲, 朱乔乔, 侯可军, 等, 2012. 长江中下游金牛盆地花岗岩斑岩和流纹斑岩的锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成及其地质意义. *岩石学报*, 28(10): 3347–3360.
- 舒全安, 陈培良, 程建荣, 等, 1992. 鄂东铁铜矿产地质. 北京: 冶金工业出版社.
- 张迪, 张文兰, 王汝成, 等, 2015. 桂北苗儿山地区高岭印支期花岗岩及石英脉型钨成矿作用. *地质论评*, 61(4): 817–834.
- 张世涛, 陈华勇, 韩金生, 等, 2018. 鄂东南铜绿山大型铜铁金矿床成矿岩体年代学、地球化学特征及成矿意义. *地球化学*, 47(3): 240–256.
- 赵一鸣, 林文蔚, 等, 2012. 中国矽卡岩矿床. 北京: 地质出版社.
- 朱乔乔, 谢桂青, 蒋宗胜, 等, 2014. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿热液榴石特征和原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 定年. *岩石学报*, 30(5): 1322–1338.