

朱乔乔, 谢桂青, 李伟, 等. 湖北金山店大型矽卡岩型铁石榴子石原位微区分析及其地质意义[J]. 中国地质, 2014, 41(6): 1944-1963.
Zhu Qiaojiao, Xie Guiqing, Li Wei, et al. In situ analysis of garnets from the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province, and its geological implications[J]. Geology in China, 2014, 41(6): 1944-1963(in Chinese with English abstract).

湖北金山店大型矽卡岩型铁石榴子石 原位微区分析及其地质意义

朱乔乔^{1,2} 谢桂青^{1,2} 李伟² 张帆³ 王建⁴ 张平⁵ 于炳飞⁶

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 4. 河北省地矿局探矿技术研究院, 河北 燕郊 065200; 5. 武汉钢铁集团金山店铁矿, 湖北 大冶 435116; 6. 中南冶金地总中南地质勘察院, 湖北 武汉 430081)

摘要: 本文利用电子探针(EMPA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)对湖北金山店大型矽卡岩型铁矿中的石榴子石开展了原位微区分析研究, 并探讨其成分变化所蕴含的地质意义。金山店铁矿中的石榴子石可以分为早晚两期: 早期石榴子石为钙铝榴石和钙铝榴石-钙铁榴石系列, 而晚期石榴子石则主要为钙铁榴石, 不同阶段石榴子石成分的变化暗示从早到晚流体氧化性增强。晚期石榴子石相比早期石榴子石富含大离子亲石元素、高场强元素和稀土元素。早期石榴子石中钙铝榴石强烈富集HREE, 稀土配分模式为左倾型; 而钙铝榴石-钙铁榴石系列则轻重稀土元素分异相对较小。不同的晚期石榴子石样品之间REE含量、 δEu 和轻重稀土分异程度差异较大, 甚至个别石榴子石颗粒不同部位的差异也较大, 暗示其形成过程中流体性质发生了剧烈的变化, 可能与含膏盐地层的加入有关。石榴子石原位微区分析研究暗示含膏盐地层加入金山店铁矿成矿体系可能具有不均一性和阶段性。

关键词: 矽卡岩型铁矿; 石榴子石; 原位微区; 金山店; 鄂东南

中图分类号: P618.31; P578.94⁷ **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2014)-1944-20

1 引言

矽卡岩矿物, 特别是环带状矿物完整记录了热液流体的组成、性质及演化, 因而其主量和稀土微量元素的地球化学特征可以有效地反映成矿物质来源、成矿物理化学条件及矿床成因等信息, 是研究成矿过程中流体组成和性质演化的理想对象^[1]。石榴子石是矽卡岩中的主要矿物之一, 因而常常成为矽卡岩矿床中的研究对象。尽管前人开展过矽卡岩中石榴子石的成分研究, 但都主要集中于其主量成分^[2-9], 仅有少数

分进行过微量元素的探索, 而且主要使用的是颗粒溶解样法^[10-13]。近来, 越来越多的研究表明, 热液矿物微量元素分布常常受晶体化学和外界环境综合影响而具有不均一性, 因而微量元素的矿物尺度上的研究, 在探讨晶体生长、流体的成分特征和演化方面越来越受到学者的关注^[14-20]。微区分析技术特别是激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)分析技术不仅避免了繁琐的化学提纯分离流程和化学试剂对环境造成的污染, 节约了成本, 提高了工作效率; 而且可以对不同的矿物颗粒和矿物颗粒内部的

收稿日期: 2014-09-18; 改回日期: 2014-11-01

基金项目: 国家重点基础研究计划973专题(2012CB416802)、中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K1203)、国土资源部公益性行业科研专项经费课题(20091100718)和中国地质调查局地质矿产调查项目(12123311035)联合资助。

作者简介: 朱乔乔, 男, 1988年生, 博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事岩浆热液矿床成因研究; E-mail: qqzhu1988@126.com。

生长环带、子矿物或矿物包体等进行原位分析,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提供直观的证据,因此越来越受到研究者的青睐^[21-24]。已有不少学者利用这一技术对矽卡岩中的石榴子石开展了研究工作,在石榴子石成分环带形成机制、稀土元素配分、成岩成矿时代、成矿物质来源和流体演化等方面取得了不少成果^[15-20, 25-28],这些研究成果表明,石榴子石微区成分的研究能为矽卡岩矿床的形成提供物理化学条件的制约,且微量元素对环境物理化学条件等的变化比主量元素更为灵敏。

长江中下游地区是中国重要的铁铜成矿带之一,分为七个各具特色的大型矿集区,自西向东分别为鄂东、九瑞、安庆—贵池、庐枞、铜陵、宁芜和宁镇矿集区,其中富铁矿主要在鄂东、庐枞、宁芜等矿集区内发育,其主要矿床类型为矽卡岩型和玢岩型,矿石品位较高,局部可达60%以上^[29-32]。鄂东矿集区内主要为矽卡岩型铁铜矿,其中大冶铁矿、程潮铁矿均为大型富铁矿,金山店铁矿为大型铁矿,部分为富铁矿,铜绿山铜铁矿中铁为中型、铜为大型^[28],区内小范围内铁如此高的富集程度和如此高的富集品位引人关注、思考和研究探索^[18, 29-39]。该区的矿床中广泛发育各种矽卡岩矿物,如石榴子石、透辉石、方柱石等,其形成过程与成矿作用过程几乎是平行进行的,而且在空间上也是密切相关的,因此常常成为学者研究富铁矿形成机理的对象之一^[3, 29, 37]。20世纪80年代蔡本俊^[40]从地质的角度提出了膏盐成矿的观点,认为外来的含膏盐地层加入成矿流体,对于矿质的富集具有重要作用;王焰新和李立平^[41]以及李延河^[33]等对这一观点进行了补充和发展,朱乔乔等^[38]则从S同位素和方柱石的主量元素成分提出了佐证。然而,这些研究主要是基于矿物分带的主量成分变化的探讨,对于流体物理化学条件变化更为灵敏的微量元素则未有报道;另外,尽管含膏盐地层加入成矿体系的时限已经初步确定^[38],但含膏盐地层加入的方式却不甚清楚,需要进一步研究和探讨。本文拟借助电子探针(EMPA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)等分析手段对金山店铁矿中的石榴子石开展原位微区稀土微量元素分析,揭示石榴子石内部地球化学特征,以期探讨流体的演化和该过程中含膏盐地层

加入成矿体系的方式。

2 地质背景

鄂东矿集区地处扬子板块北缘,秦岭—大别造山带和华北板块南侧,巨型郯庐断裂从其东侧通过。区内地层出露齐全,从古生代到中、新生代地层均有出露,其中三叠纪大冶组和嘉陵江组碳酸盐岩、蒲圻组砂页岩、侏罗纪武昌组含煤砂页岩和自流井组砂质碎屑岩、灵乡组和大寺组火山岩和火山碎屑岩分布广泛,其中三叠系是区内矽卡岩型Fe、Cu(Au)矿最为重要的赋矿围岩(图1)^[28]。区内岩浆活动以燕山期为主,既有岩浆侵入,又有火山喷发,并显示多期次活动的特点,侵入岩与火山岩均表现出由中基性向中酸性演化的特点^[35, 42]。侵入岩体自北向南依次有鄂城、铁山、金山店、灵乡、阳新、殷祖六大岩体和铜绿山、铜山口、封山洞等多个小岩株,岩性主要为闪长岩、石英闪长岩和花岗闪长斑岩^[28]。六大岩体中除殷祖岩体暂时没有发现规模矿化之外,其他岩体均发育规模不等的矽卡岩(—斑岩)型矿化,且表现出一定程度的岩浆成矿专属性^[34],其中鄂城、金山店、灵乡岩体接触带主要发育单一Fe矿,铁山岩体和阳新岩体接触带则主要为Fe、Cu、Au等多金属矿床,铜山口、封山洞等小岩株则以斑岩型Cu、Mo(Au)矿为主。

金山店铁矿位于鄂东矿集区西部的金山店岩体与三叠系接触带上,分为2个矿区,其中主矿区张福山矿区位于金山店岩体南缘中段(图2-a),余华寺矿区位于金山店岩体西北缘。金山店矽卡岩型铁矿床的储量约为1.33亿t,为大型铁矿床,伴生钴和硫达中型规模^[39]。

矿区内地层主要为三叠系和部分侏罗系,第四系较发育。其中与成矿作用关系密切的地层为中三叠世蒲圻组(T_2pq)、早中三叠世嘉陵江组(T_{1-j})和早三叠世大冶组(T_1dy)^[28]。金山店岩体平面呈纺锤形,轴向呈NWW-SEE。主要为浅色中偏酸性石英二长岩—石英闪长岩,另外有少量的闪长玢岩脉等。与成矿有关的岩体为石英闪长岩和石英二长岩。沿金山店岩体接触带,共分布有大小130个铁矿体,其中规模较大的矿体有13个,尤以I、II号矿体规模最大。主要矿体在平面上大致呈北西西—南东东向条带状展布(图2-a)。在剖面上,各矿体呈似

层状、透镜状和脉状(图2-b)^[39]。

根据矿石中矿物组合、结构构造等特点将矿石划分为:磁铁矿矿石、透辉石磁铁矿矿石、金云母透辉石磁铁矿矿石、硬石膏磁铁矿矿石(花斑状矿石)和金云母磁铁矿矿石。各矿石之间并没有严格的界线,局部常因某两种主要的脉石矿物的消长关系而相互过渡,构成(含矿)矽卡岩的分带,如ZK4218,从围岩到矿体再到岩体(798.0~855.3 m)的分带为:方柱石透辉石化角岩-含浸染状磁铁矿透辉石金云母矽卡岩-透辉石矽卡岩(有角岩残留)-透辉石金云母磁铁矿-金云母磁铁矿-金云母透辉石矽卡岩-透辉石矽卡岩-透辉石化岩体。矿体上下盘及矿体中广泛发育典型的矽卡岩矿物组合,包括透辉石、金云母、角闪石、方柱石、石榴子石、绿帘石和榍石等。根据野外及室内对矽卡岩、矿石、围岩和后期脉体等矿物组合之间的穿插、交代关系的研究,将金山店铁矿的蚀变矿化阶段

划分为:无矿矽卡岩阶段、磁铁矿阶段、脉状矽卡岩阶段、硬石膏-黄铁矿阶段、石膏-碳酸盐岩阶段。其中无矿矽卡岩阶段主要矿物为透辉石、方柱石以及少量的石榴石等;磁铁矿阶段主要矿物为磁铁矿、金云母和角闪石等;脉状矽卡岩阶段主要为绿帘石、石榴石、透辉石和绿泥石等;硬石膏-黄铁矿阶段主要矿物为硬石膏和黄铁矿;石膏-碳酸盐阶段主要矿物为石膏和方解石。本次所研究的早晚两期石榴石分别属于无矿矽卡岩阶段和脉状矽卡岩阶段的产物。

3 石榴子石样品特征

金山店铁矿中的石榴子石主要在内接触带发育,根据其产状可以分为早晚两期,早期石榴子石呈自形-半自形孤立状或脉状集合体交代岩体产出(图3-a,b),环带不发育,因后期退化蚀变而较少残留,粒度小于0.3~15 mm,镜下无色-浅黄色,显各向

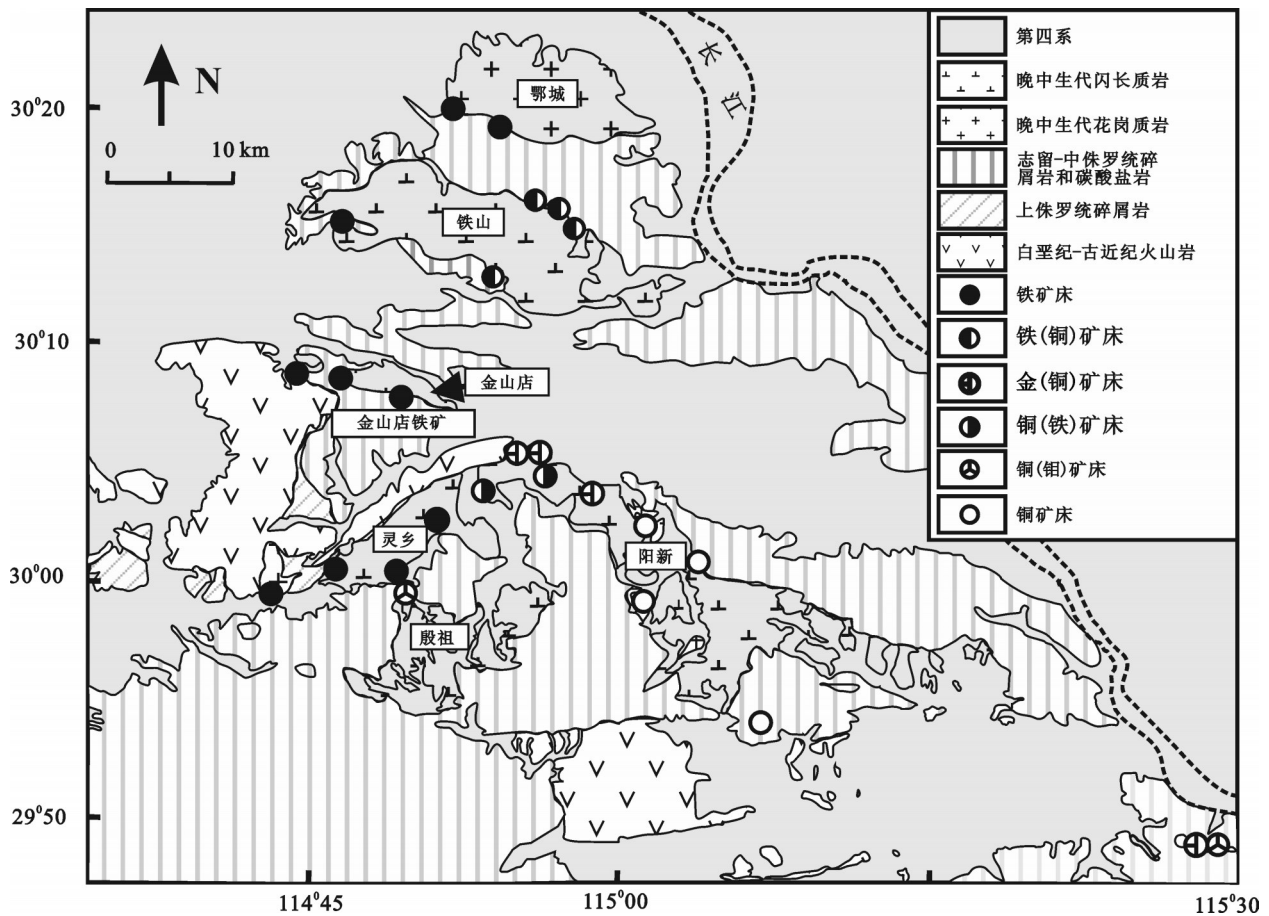


图1 鄂东南地区矿产地质图(据文献[28])

Fig.1 Geological map of southeast Hubei Province, showing distribution of mineral resources(after reference [28])

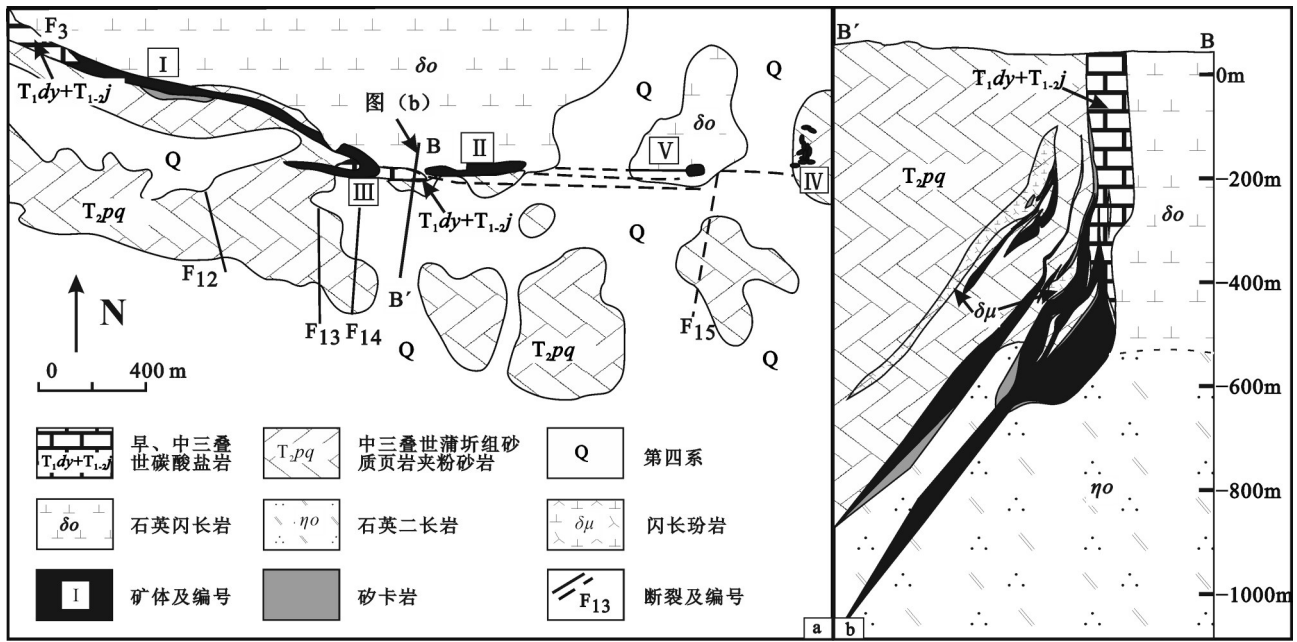


图2 金山店铁矿矿区地质图(a)和39线勘探线剖面图(b)(据[39]修改)

Fig.2 Geological sketch map (a) and geological section along No. 39 exploratory line (b) of the Jinshandian iron skarn deposit (modified after [39])

异性,部分颗粒核部为全消光,而边部出现异常干涉色(图3-f),另有部分自形晶较好的颗粒可见双晶,具有一级灰-白的异常干涉色(图3-e),边界被透辉石、黄铁矿等交代。

晚期石榴子石主要呈脉状穿插交代岩体或早期矽卡岩,部分与硬石膏-硫化物阶段的硬石膏等共生(图3-c,d),半自形-他形,镜下无色-浅黄色(图3-i),部分颗粒具有较为明显的不完全环带,环带呈浅褐色至褐色(图3-g,h),显各向同性,正交偏光下全消光,这类石榴子石常可见其交代、包裹早期透辉石颗粒(图3-g),边部或平行于环带的裂隙又被绿帘石、碳酸盐等充填交代(图3-h,i)。

4 实验方法

在开展测试之前,首先通过手标本的观察、描述和鉴定,确定矽卡岩矿物的大致生成顺序、期次关系和共生矿物组合,其次选取合适的样品进行探针片的磨制,在显微镜下进行详细的矿物学鉴定,并完善期次/阶段和共生/交代关系,然后选取具有代表性的石榴子石样品和合适的区域,分别使用电子探针(EMPA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)分别进行主量元素和微量元素含量的

测定。其中电子探针测试工作在中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室内完成,实验仪器型号为JXA-8230,实验条件为加速电压15 kV,电流20 nA,束斑直径5 μm。原位微区微量元素分析是在中国地质科学院国家地质实验测试中心引进的Thermo Element II等离子质谱仪,激光剥蚀系统为New Wave UP-213。实验采用He作为剥蚀物质的载气,激光波长213 nm、脉冲频率10 Hz、能量密度0.176 mJ/密度23~25 J/cm²、束斑40 μm,测试过程中先进行遮挡激光束空白背景采集20 s,然后样品连续剥蚀采集40 s,停止剥蚀后吹扫20 s清洗进样系统,单点测试分析时间80 s。等离子质谱测试参数为冷却气流速(Ar)15.55 L/min;载气流速(He)0.58 L/min;辅助气流速(Ar)0.67 L/min;样品气流速0.819 L/min,射频发生器功率1205 W。测试元素包括Sc、V、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Tl、Pb、B、Th、U等,后期数据处理以对应点的石榴子石Si含量值为内标,剔除疑似有矿物包体(如富含REE的磷灰石等)的数据,再进行数据处理和分析,具体过程参见胡明月

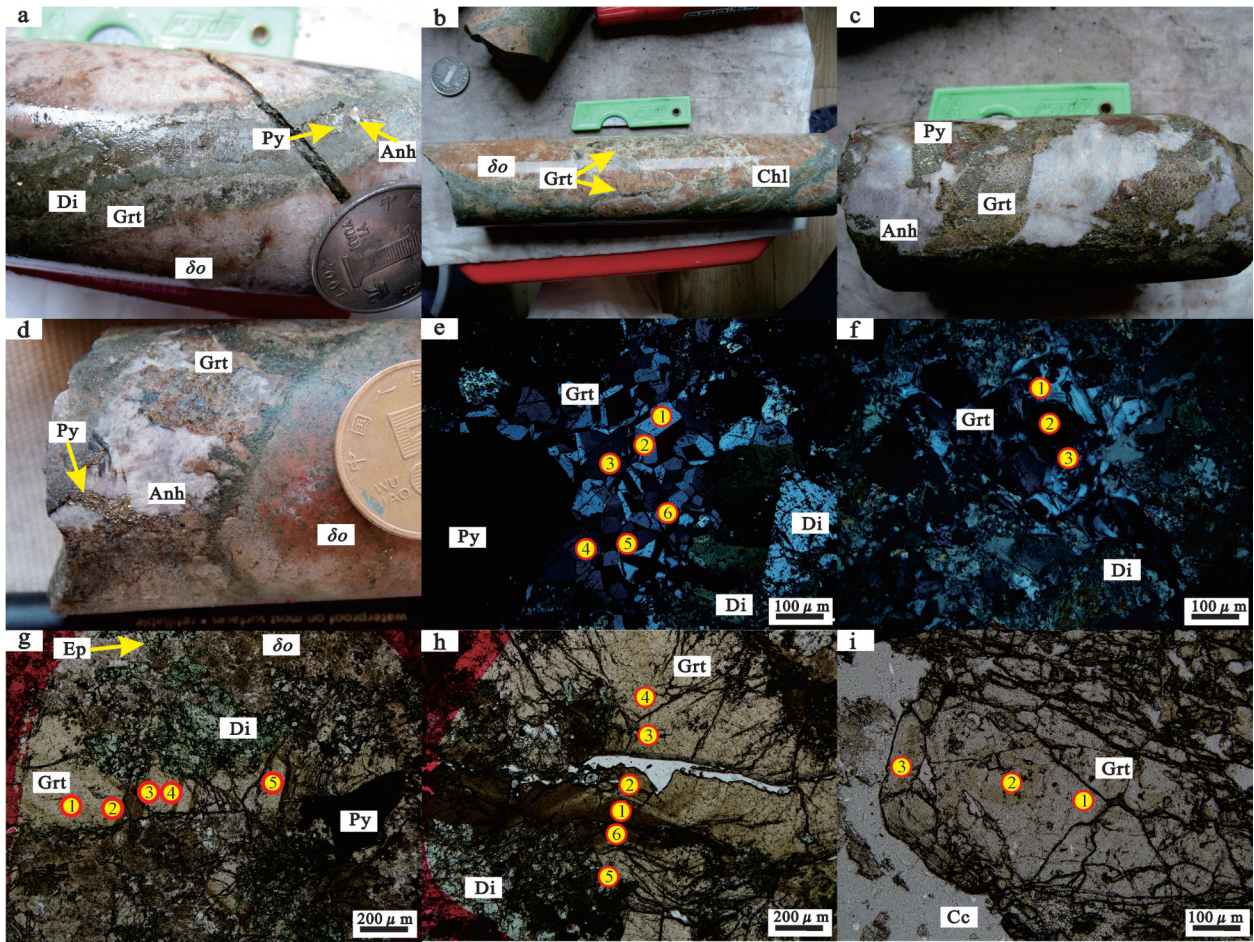


图3 金山店铁矿石榴子石标本、镜下照片及测试点位置

a—穿插交代石英闪长岩的早期脉状石榴子石被后期透辉石交代,脉体中心为黄铁矿+硬石膏组合;b—早期石榴子石呈不规则脉状交代石英闪长岩,局部被后期绿泥石脉穿插交代;c—晚期石榴子石砂卡岩被硬石膏和黄铁矿充填交代;d—石英闪长岩中晚期脉状石榴子石被硬石膏和黄铁矿交代;e—早期石榴子石双晶发育,具有异常干涉色,局部被后期透辉石和黄铁矿交代(JS58-1,正交偏光);f—早期石榴子石具有不均一性,且发育异常干涉色(JS63-1,正交偏光);g—交代石英闪长岩的晚期脉状石榴子石具有不完整环带,局部被后期透辉石交代(JS458-1,单偏光);h—晚期脉状石榴子石具有不完整环带,且裂隙发育,局部被后期透辉石交代(JS458-2,单偏光);i—晚期半自形石榴子石显不均一性,边部被方解石所交代(JS460-2单偏光);

矿物代号分别为:Anh—硬石膏;Di—透辉石;Ep—绿帘石;Grt—石榴子石;Chl—绿泥石;Py—黄铁矿;δo—石英闪长岩

Fig.3 Hand samples, microphotographs and analytical points of garnets from the Jingshandian iron skarn deposit

a—Quartz diorite was cut by garnet vein which was in turn cut by late diopside, with the pyrite+anhydrite assemblage at the center; b—Early garnet irregularly altered quartz diorite was cut by late chlorite veins; c—Late garnet skarn was filled with anhydrite+pyrite assemblage; d—Late garnet replaced by anhydrite+pyrite assemblage in quartz diorite; e—Rim of the early twinned garnet aggregate, with an abnormal interference color, replaced by late diopside and pyrite (JS58-1, reflected plainlight); f—Early anisotropic garnet exhibiting an abnormal interference color (JS63-1, reflected plainlight); g—Incompletely zoned garnet vein crosscutting quartz diorite and partially replaced by post diopside (JS458-1, plainlight); h—Late garnet vein with incomplete zoning and fractures (JS458-2, plainlight); i—Rim of late anisotropic garnet replaced by calcite (JS460-2, plainlight). Anh—Anhydrite; Di—Diopside; Ep—Epidote; Grt—Garnet; Chl—Chlorite; Py—Pyrite; δo—Quartz diorite

等^[43]、贾泽荣等^[44]。

5 实验结果

金山店铁矿中的石榴子石 EMPA 和 LA-ICPMS 原位微区微量元素分析结果见表1。电子探

针测试的主量元素数据计算结果表明,早期石榴子石具有富 Al 的特点,平均为 10.07%,最高为 15.78%,另外还含少量的 Mn,使得端元分子中有少量的锰铝榴石。早期石榴子石可分为两类:一类为自形程度较差者主要为钙铝榴石-钙铁榴石系列

表1 金山店铁矿石榴子石主量(%)、微量和稀土元素(10⁻⁶)成分
Table 1 Major(%) and trace elements(10⁻⁶)of garnets from the Jingshandian iron skarn deposit

分析 项目	JS58-1							JS58-2			JS119-1			JS119-2
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	1	2	3	1
SiO ₂	37.31	37.31	37.18	38.04	37.07	37.03	37.13	37.56	37.60	37.75	39.41	40.01	39.50	39.35
TiO ₂	0.55	0.36	0.40	0.43	0.40	0.35	0.32	0.35	0.44	0.29	0.08	0.08	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	13.49	13.05	13.08	13.63	13.64	13.33	14.05	13.69	13.28	13.06	7.44	9.32	7.51	7.03
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.08	0.05	0.00	0.00	0.04
FeO	10.66	10.50	11.70	11.03	11.25	10.97	10.70	10.91	10.66	10.49	18.68	16.21	18.24	19.07
MgO	0.97	0.59	0.59	0.92	0.55	0.89	0.62	0.66	0.64	0.60	0.46	0.50	0.38	0.43
MnO	0.07	0.10	0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.08	0.09	0.14	0.02	0.02	0.03	0.00
CaO	33.08	32.51	33.58	33.97	33.69	33.50	33.37	33.18	33.40	32.95	33.50	33.98	33.65	33.45
总量	96.15	94.42	96.61	98.15	96.67	96.19	96.25	96.46	96.11	95.35	99.64	100.12	99.31	99.41
以12个氧原子为基准计算的阳离子数														
Si	3.007	3.051	2.992	3.006	2.979	2.991	2.991	3.016	3.026	3.056	3.115	3.122	3.127	3.121
Ti	0.033	0.022	0.024	0.026	0.024	0.021	0.019	0.021	0.026	0.018	0.004	0.004	0.000	0.002
Al	1.282	1.258	1.241	1.269	1.292	1.269	1.334	1.296	1.260	1.246	0.693	0.857	0.701	0.657
Cr	0.001	0.000	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.005	0.003	0.000	0.000	0.003
Fe ³⁺	0.690	0.693	0.748	0.705	0.706	0.720	0.660	0.678	0.705	0.700	1.224	1.057	1.208	1.258
Fe ²⁺	0.029	0.025	0.039	0.023	0.050	0.021	0.061	0.054	0.013	0.011	0.010	0.000	0.000	0.006
Mn	0.066	0.041	0.040	0.061	0.037	0.061	0.042	0.045	0.044	0.041	0.031	0.033	0.025	0.029
Mg	0.008	0.013	0.010	0.009	0.009	0.008	0.008	0.010	0.011	0.017	0.003	0.002	0.003	0.000
Ca	2.856	2.849	2.895	2.875	2.901	2.898	2.880	2.854	2.880	2.858	2.837	2.841	2.854	2.842
And	34.98	35.53	37.62	35.64	35.34	36.13	33.1	34.34	35.87	35.88	63.75	55.16	62.83	65.6
Gro	61.48	61.79	59.4	61	61.45	60.7	63.22	61.92	61.83	61.53	34.59	43.62	36.16	33.02
Spe	3.53	2.67	2.98	3.36	3.2	3.16	3.68	3.74	2.29	2.59	1.51	1.21	1	1.24
Ba	0.081	0.030	0.006	0.097	0.002	<	<	0.031	0.050	<	<	0.072	0.006	0.024
Nb	54.100	44.030	57.170	51.730	31.990	58.010	49.380	51.800	50.300	41.020	1.528	2.094	1.387	10.620
Ta	5.152	4.521	5.990	4.632	3.999	4.842	5.107	5.631	4.574	4.503	0.028	0.048	0.048	0.078
Zr	55.680	60.800	38.440	50.700	54.240	36.040	36.490	44.840	44.130	29.400	5.995	2.517	5.538	0.985
Hf	1.994	1.879	1.262	1.857	2.170	1.391	1.307	1.522	1.669	1.401	0.168	0.047	0.111	<
Th	<	<	<	<	<	0.003	<	<	<	<	0.177	0.306	0.052	0.267
V	26.770	18.020	24.980	20.760	15.710	23.530	23.370	24.340	22.270	22.230	2.066	2.321	1.917	8.110
Co	0.023	0.041	0.036	<	0.049	0.052	0.057	<	0.033	0.080	0.115	14.550	18.890	0.072
Cu	0.072	0.290	0.474	0.412	0.486	0.716	0.603	0.290	<	<	<	<	0.186	1.024
Ge	3.067	2.372	1.892	2.747	1.763	2.571	1.894	2.663	2.286	1.825	6.342	5.816	6.103	6.608
Y	43.600	43.080	30.680	38.340	37.880	33.180	24.060	32.780	36.870	17.190	16.590	19.200	24.860	62.390
La	0.003	0.001	<	0.004	<	<	<	0.024	<	0.003	0.079	0.119	0.031	0.114
Ce	<	0.004	<	0.004	<	0.005	0.007	0.030	0.006	<	1.888	2.639	0.549	3.610
Pr	<	<	0.003	<	0.006	0.003	<	<	<	<	1.242	1.745	0.433	2.562
Nd	<	0.034	0.018	0.025	0.062	<	0.038	<	0.016	0.020	21.290	25.180	7.103	33.700
Sm	0.197	0.162	0.068	0.037	0.101	0.153	0.036	0.020	0.135	0.080	15.000	18.850	10.100	23.420
Eu	0.082	0.043	0.032	0.099	0.081	0.048	0.034	0.037	0.032	0.026	1.797	1.991	1.149	2.053
Gd	1.213	0.946	0.539	1.074	1.023	0.408	0.311	0.483	0.911	0.118	13.420	14.630	14.260	20.820
Tb	0.589	0.502	0.243	0.433	0.566	0.246	0.215	0.207	0.303	0.121	1.437	1.402	1.740	2.644
Dy	4.727	4.801	3.393	4.359	5.285	3.401	2.817	3.128	4.051	1.623	5.751	5.451	7.749	13.150
Ho	1.513	1.636	1.048	1.544	1.412	1.255	0.780	1.144	1.206	0.573	0.649	0.709	0.993	2.100
Er	5.050	4.494	3.968	4.802	4.041	3.792	2.771	4.118	4.351	2.656	1.276	1.577	1.858	4.716
Tm	0.706	0.661	0.669	0.697	0.663	0.585	0.443	0.607	0.673	0.357	0.185	0.121	0.166	0.544
Yb	4.653	3.668	4.040	3.927	3.238	3.929	3.156	3.461	4.479	2.973	0.532	0.611	0.821	2.959
Lu	0.396	0.374	0.425	0.344	0.325	0.411	0.339	0.346	0.446	0.306	0.080	0.083	0.093	0.379

续表1

分析 项目	JS119-2			JS63-1			JS63-2			JS458-1				
	2	3	4	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5
SiO ₂	39.51	39.77	39.60	36.46	36.30	36.21	37.88	36.96	37.49	35.66	34.52	34.72	35.38	35.24
TiO ₂	0.10	0.00	0.18	0.09	0.00	0.03	0.01	0.50	0.19	0.00	1.49	1.89	0.06	0.05
Al ₂ O ₃	7.05	7.88	6.44	2.35	4.85	7.43	7.65	6.63	15.78	0.82	1.47	1.30	1.70	1.56
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.04	0.12	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03
FeO	19.49	18.02	19.98	24.63	20.51	17.93	17.75	17.95	8.21	26.54	24.99	24.51	26.02	25.84
MgO	0.39	0.37	0.35	0.24	0.35	0.37	0.47	0.34	1.02	0.13	0.16	0.12	0.18	0.29
MnO	0.02	0.01	0.03	0.01	0.05	0.06	0.04	0.04	0.01	0.04	0.06	0.08	0.02	0.03
CaO	33.37	33.60	33.63	32.24	32.31	32.53	32.81	33.05	34.01	32.31	31.55	31.49	31.65	31.92
总量	99.92	99.65	100.21	96.06	94.49	94.56	96.60	95.46	96.71	95.51	94.28	94.11	95.00	94.95
以12个氧原子为基准计算的阳离子数														
Si	3.118	3.132	3.121	3.063	3.067	3.067	3.089	3.066	2.987	3.038	2.974	2.991	3.027	3.019
Ti	0.006	0.000	0.011	0.006	0.000	0.000	0.001	0.031	0.011	0.000	0.097	0.123	0.004	0.003
Al	0.656	0.731	0.598	0.233	0.521	0.483	0.735	0.648	1.482	0.082	0.149	0.132	0.171	0.158
Cr	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002
Fe ³⁺	1.261	1.181	1.314	1.719	1.433	1.449	1.205	1.245	0.519	1.891	1.801	1.766	1.809	1.826
Fe ²⁺	0.025	0.006	0.002	0.011	0.001	0.000	0.006	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.053	0.025
Mn	0.026	0.025	0.023	0.017	0.025	0.025	0.032	0.024	0.069	0.010	0.012	0.009	0.013	0.021
Mg	0.002	0.001	0.004	0.001	0.000	0.006	0.005	0.005	0.001	0.005	0.007	0.010	0.003	0.003
Ca	2.822	2.836	2.840	2.902	2.907	2.925	2.867	2.937	2.903	2.950	2.912	2.906	2.901	2.929
And	65.79	61.76	68.73	87.96	73.28	73.51	62.11	62.95	25.94	95.7	92.15	90.56	91.36	91.97
Gro	32.34	37.12	30.24	10.9	25.78	25.02	36.42	36.05	70.78	3.8	7.08	8.79	6.34	6.3
Spe	1.87	1.12	1	1.14	0.94	1.48	1.47	1.01	3.28	0.51	0.77	0.65	2.3	1.73
Ba	0.195	<	0.1439	0.0085	0.1335	0.0353	0.0412	0.0505	0.1716	0.138	0.0142	0.7593	0.1411	0.4152
Nb	3.272	5.885	12.35	0.013	0.0074	133.6	0.4007	0.4376	0.8292	8.239	45.54	115.8	34.43	92.07
Ta	0.0185	0.1239	0.3141	<	<	2.727	0.0448	0.0329	0.0818	0.0395	0.0593	13.8	4.532	0.0377
Zr	0.5682	2.231	3.546	<	<	38.83	1.186	16.45	1.407	0.9068	0.8958	626.2	938.1	1.833
Hf	<	0.0589	0.0412	<	<	2.472	0.0423	0.5313	0.0856	0.0075	<	19.32	33.85	0.0095
Th	0.1933	0.1483	0.3639	0.2244	0.4893	0.1402	0.3939	1.189	1.159	0.2051	0.5014	3.223	2.415	0.9152
V	4.933	4.402	6.927	0.169	0.4973	169.9	0.1847	0.4548	0.6479	111.6	439	1319	1504	429.1
Co	0.0068	0.0409	0.1031	0.0715	0.0535	0.0808	0.1467	0.1206	0.0504	0.8436	1.109	2.755	2.798	0.9912
Cu	<	<	<	0.0889	<	0.0493	0.1286	<	0.0532	0.0932	0.2664	0.9403	0.8979	<
Ge	6.268	6.191	6.928	2.048	2.472	14.1	2.757	3.051	2.933	17.15	25.2	28.66	37.33	19.34
Y	33.97	29.83	46.42	0.9588	4.29	240.3	18.37	13.95	18.99	2.901	4.735	1723	1923	6.291
La	0.0813	0.66	0.1156	0.2419	0.5091	0.3199	5.988	3.596	5.666	74.39	61.97	37.98	29.81	91.8
Ce	1.78	12.8	3.888	6.553	12.21	6.872	58.43	43.93	62	431	374.2	281.5	226	450.2
Pr	1.345	4.598	2.206	3.522	5.259	3.827	12.94	12.22	15.15	42.18	42.15	50.12	45.56	54.9
Nd	20.43	31.24	31.63	34.76	42.87	47.19	52.99	61.37	70.04	69.15	95.12	255.2	234.7	144.4
Sm	17.32	16.35	18.3	5.788	5.184	27.54	4.65	6.708	6.514	1.456	5.78	91.1	96.5	10.91
Eu	1.745	2.141	1.608	2.101	2.415	3.653	3.026	2.257	2.543	1.058	2.367	9.208	9.254	5.036
Gd	14.67	11.88	15.21	1.492	1.329	30.01	1.944	3.61	3.14	0.7692	2.054	126.5	155.1	4.023
Tb	1.913	1.581	1.702	0.1133	0.1613	5.216	0.3367	0.3919	0.3889	0.0661	0.1996	27.45	34.91	0.3353
Dy	8.85	6.505	8.745	0.3632	0.6859	33.94	1.979	1.977	2.199	0.3508	0.8594	211.1	257.4	1.515
Ho	1.249	1.004	1.476	0.0303	0.1335	7.523	0.5251	0.4518	0.5177	0.0705	0.1165	57.58	66.96	0.2122
Er	2.228	2.17	3.65	0.0629	0.3448	23.06	2.017	1.435	2.27	0.3087	0.2656	221.1	236.6	0.4729
Tm	0.2284	0.2164	0.402	0.0021	0.0902	3.846	0.431	0.2575	0.3786	0.0287	0.0261	36.71	41.85	0.0457
Yb	0.9407	1.711	3.019	0.0006	0.38	24.52	3.112	1.741	3.516	0.1511	0.2515	228.9	259	0.345
Lu	0.1506	0.202	0.3048	<	0.0454	4.028	0.5456	0.2963	0.6423	0.032	0.0244	26.81	33.55	0.0373

续表1

分析 项目	JS458-2						JS460-2			JS465-1		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3
SiO ₂	37.96	35.08	36.60	36.43	36.57	37.14	37.60	37.19	37.46	37.14	36.74	35.62
TiO ₂	0.71	1.89	0.19	0.39	0.05	0.30	0.09	0.00	0.71	0.04	0.11	0.01
Al ₂ O ₃	5.55	4.60	7.53	7.45	7.32	7.03	3.10	0.22	2.42	6.42	4.38	6.59
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.10	0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.07	0.00	0.07
FeO	19.85	20.36	19.01	18.75	19.54	20.09	24.38	27.82	24.74	20.35	22.60	19.70
MgO	0.23	0.18	0.39	0.22	0.28	0.27	0.33	0.05	0.19	0.32	0.15	0.20
MnO	0.22	0.23	0.15	0.09	0.09	0.12	0.07	0.06	0.05	0.04	0.01	0.02
CaO	31.30	31.43	32.30	32.38	32.18	32.17	33.00	33.22	33.01	33.38	33.71	33.35
总量	95.81	93.77	96.28	95.78	96.03	97.12	98.61	98.55	98.60	97.75	97.69	95.56
以12个氧原子为基准计算的阳离子数												
Si	3.128	2.989	3.018	3.017	3.027	3.038	3.067	3.070	3.060	3.027	3.020	2.978
Ti	0.044	0.121	0.012	0.024	0.003	0.019	0.006	0.000	0.044	0.003	0.007	0.001
Al	0.539	0.462	0.732	0.727	0.714	0.678	0.298	0.021	0.233	0.616	0.424	0.649
Cr	0.000	0.000	0.007	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.004	0.000	0.004
Fe ³⁺	1.347	1.451	1.242	1.241	1.266	1.284	1.651	1.920	1.689	1.360	1.553	1.361
Fe ²⁺	0.021	0.000	0.069	0.058	0.086	0.090	0.012	0.000	0.000	0.028	0.000	0.017
Mn	0.016	0.013	0.027	0.016	0.020	0.018	0.023	0.003	0.013	0.022	0.010	0.014
Mg	0.027	0.029	0.019	0.011	0.011	0.015	0.009	0.007	0.006	0.005	0.001	0.003
Ca	2.764	2.869	2.854	2.874	2.854	2.820	2.884	2.938	2.888	2.915	2.969	2.987
And	71.42	74.76	62.71	62.91	63.96	65.46	84.58	97.69	87.16	68.66	78.19	67.57
Gro	26.3	23.78	33.06	34	32.12	30.35	13.78	1.96	12.12	29.27	21.44	31.1
Spe	2.28	1.46	4.22	3.09	3.93	4.19	1.63	0.35	0.73	2.06	0.38	1.32
Ba	1.22	0.1524	0.4728	1.069	0.1599	0.5279	0.2594	0.1478	<	0.0531	0.0836	0.0071
Nb	427.6	748.6	1415	1031	531.7	198.8	4.303	12.13	72.74	1.118	0.559	0.2011
Ta	0.5761	3.604	30.86	14.65	9.953	18.35	0.4125	0.2694	6.009	0.0435	0.0328	<
Zr	33.64	87.46	175.9	107.5	65.98	150.9	53.83	18.04	106.3	1.241	0.1504	<
Hf	0.4726	2.142	2.661	1.951	1.897	7.072	1.136	0.3799	2.96	0.0267	<	<
Th	21.75	20.8	32.2	28.62	62.64	11.1	1.146	0.8285	1.863	0.101	0.042	0.0791
V	333.4	348.9	379.3	350	318.9	254.2	376.6	96.5	268.6	2.546	1.482	0.537
Co	1.658	1.839	2.783	1.885	2.093	1.575	0.2908	0.4813	0.6067	0.124	0.1449	0.1058
Cu	<	0.5631	0.9896	1.16	0.5376	1.279	<	<	0.3768	0.8812	0.1316	<
Ge	22.29	25.21	23.69	22.52	21.28	13.42	145.4	85.05	35.06	4.187	5.772	2.908
Y	1648	2568	4827	3062	2279	703.6	267.5	114.7	286	16.93	4.466	2.302
La	71.05	62.83	69.61	57.88	140.9	45.19	4.319	7.044	23.1	0.1345	0.1561	0.7165
Ce	492.6	414.5	447.9	388.7	737.8	307.6	54.88	66.31	204.2	3.034	3.388	9.773
Pr	96.38	85.34	88.29	77.14	123.7	66.81	15.14	15.56	44.9	1.654	2.06	5.316
Nd	526.7	480.5	500.2	444.1	585.1	358	108.3	78.17	249.8	22.96	28.77	55.77
Sm	176.4	174.7	208.8	172.9	188.1	114.1	48.38	24.51	63.79	13.05	14.99	19.02
Eu	17.99	16.19	16.82	15.46	16.02	11.72	10.79	7.314	16.23	3.301	4.828	6.172
Gd	203.6	243.4	338.7	252.1	232.4	123.3	49.74	20.82	53.24	7.576	4.967	5.088
Tb	37.08	47.12	77.21	53.75	45.42	19.51	7.282	3.7	7.891	0.6182	0.2995	0.356
Dy	224.3	336.6	594.1	389.2	308.2	110.5	44.73	18.92	45.7	3.607	0.7064	0.8845
Ho	48.96	76.06	152.3	99.16	69.86	20.44	9.132	3.528	8.661	0.4572	0.1629	0.0729
Er	135.3	226	499.4	297.4	203.8	50.26	28.4	10.63	24.72	1.481	0.3174	0.1111
Tm	15.31	27.21	67.87	40.19	25.17	5.8	4.356	1.4	3.384	0.2245	0.0197	<
Yb	67.68	121	312.2	182.5	105.5	22.77	28.86	9.541	24.03	0.9199	0.1187	0.1165
Lu	6.679	12.25	32.03	18.35	10.95	2.799	6.137	1.677	4.704	0.2678	0.0186	0.0008

注：“<”指低于检测限。

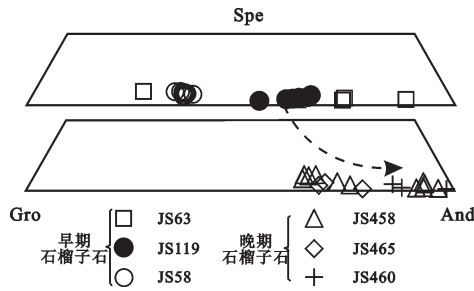


图4 金山店铁矿石榴子石端元成分图解
带箭头的虚线显示变化趋势; And—钙铁榴石; Gro—钙铝榴石;
Spe—锰铝榴石等

Fig.4 Ternary diagram summarizing Jinshandian garnet compositions variation shown by dotted line with an arrow; Gro-Grossular; And-Andradite; Spe- Spessartine (spessartine and other end member of garnet)

(图4), 钙铝榴石端元分子含量在 10.91.12%~43.62%之间变化, 极个别达到 70.78%, 端元成分为:

$And_{25.94-87.96}Spe_{0.94-3.28}Gro_{10.91-43.62}$, 这类石榴子石常可见核部无环带而边部有一定的环带, 从核部到边部成分有一定的变化, 钙铝榴石和钙铁榴石端元组分的基本呈相互消长关系: 钙铁榴石端元组分先增加再减少, 但总体上具有增加的趋势(图5-a)。第二类为自形程度较高且双晶发育的石榴子石, 成分较为均一, 端元成分以钙铝榴石为主, 含有少量的锰铝榴石, 但均较第一类稍高, 端元成分为: $And_{33.10-37.62}Spe_{2.29-3.74}Gro_{59.40-63.22}$

晚期石榴子石成分与早期石榴子石成分相比差异较为明显, 具有低Al高Fe的特点, 主要端元组分为钙铁榴石(图4), 个别可达97%, 而钙铝榴石较少, 单元成分为: $And_{62.71-97.69}Spe_{0.35-4.22}Gro_{1.96-3.4}$, 石榴子石脉从两侧向中间钙铁榴石端元成分有增加的趋势(图5-c), 或者沿不完全环带发育方向, 钙铁榴石组分有所增加(图3-g, 图5-b), 个别先增加再减少

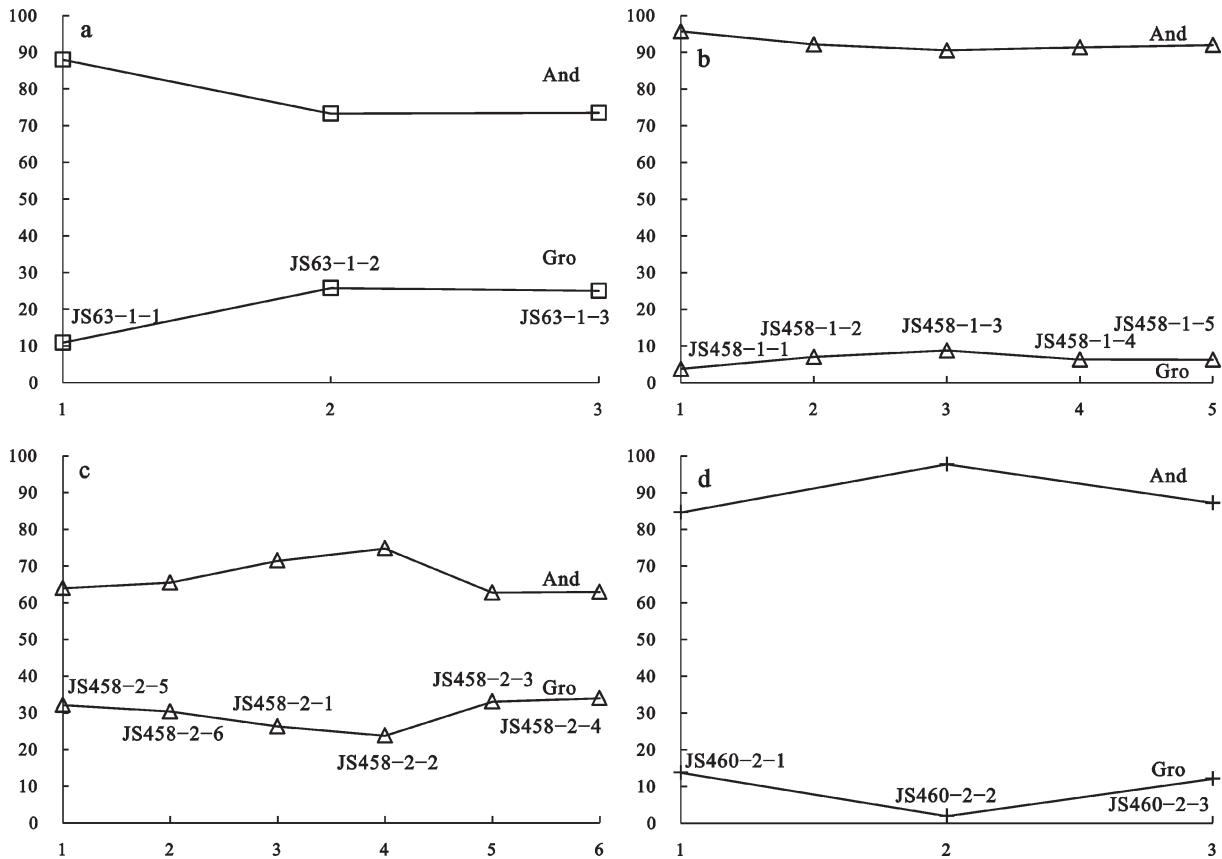


图5 部分环带状石榴子石端元成分变化图解

And—钙铁榴石; Gro—钙铝榴石

Fig.5 End member variation of zoned garnets from the Jinshandian iron deposit

Gro-Grossular; And-Andradite

(图5-d)。另外,ZK3417深部(933.85 m)到浅部(779.8 m)矽卡岩化石英闪长岩中的石榴子石的研究表明,其成分几乎不随深度的变化而改变,端元组分以钙铁榴石为主,且均为晚期的脉状石榴子石。

由微量稀土元素数据可看出,金山店铁矿中的石榴子石总体亏损大离子亲石元素和Ni、Cu、Zn等,其Y与REE的含量具有一定的正相关性(图6-h),稀土元素总量与石榴子石的钙铁榴石端元组分具有正相关关系(图8-a),与单元分子Al的含量具有负相关关系(图8-b)。而不同阶段的石榴子石的微量稀土元素含量则有所差异:早期石榴子石中的微量稀土元素均较低,仅部分颗粒的Ga有所富集;尽管晚期石榴子石中大离子亲石元素含量也较低,但相对早期石榴子石要高,而且明显富集高场强元素和V等,个别可达 1500×10^{-6} (图6)。另外,部分样品自身微量和稀土元素含量以及配分模式等均有所差异,如晚期样品JS458较其他样品明显富集高场强元素和REE(图6),且从矿物颗粒核部到边部也存在明显的成分差异,如JS458(图6)。

早期石榴子石中第一类稀土元素总量范围为 $47 \times 10^{-6} \sim 221 \times 10^{-6}$,平均为 101×10^{-6} ,球粒陨石标准化图解中稀土元素配分曲线呈M型或平坦型(图7-a,b),轻重稀土元素有一定的分异,LREE/HREE范围为0.26~9.59,平均2.41,(La/Yb)_n=0.01~1.40,个别达到273.88(图9-a),具有明显的Eu异常(图9-b),有两个变化范围,分别是0.28~0.45和1.26~2.61,大部分具有明显的Ce异常, $\delta Ce=0.37 \sim 1.16$ 。

第二类石榴子石中稀土元素含量较低,变化范围为 $8.86 \times 10^{-6} \sim 19.13 \times 10^{-6}$,平均 14.93×10^{-6} ,球粒陨石标准化图解中稀土元素配分曲线明显左倾(图7-c,d),相对富集重稀土元素,LREE/HREE值均小于0.1,具有明显的Eu异常,变化范围为0.21~0.80(图9-b),部分Ce的负异常明显。

晚期石榴子石稀土元素含量变化范围较大,但总体相对早期石榴子石较高, $\Sigma REE=59 \times 10^{-6} \sim 3405 \times 10^{-6}$,平均 1260×10^{-6} ,根据球粒陨石标准化图解中显示稀土元素配分模式可分作三种类型:一种是呈明显的右倾型(图7-e),轻重稀土分异明显且LREE富集;二是呈平坦型,轻重稀土分异不明显(图7-f,g);三是呈中稀土富集而轻重稀土均强烈亏损的不对称N型(图7-h);其中第一种具有明显的正Eu异

常,变化范围为1.7~2.7;第二种具有明显的负Eu异常,变化范围为0.19~0.96,平均0.40,第三种Eu异常有正有负(图9-b)。

6 讨论

6.1 石榴子石主量成分变化对于流体氧化还原状态的指示

矽卡岩矿床的形成经历了漫长而又复杂的过程,在此过程中流体的物理化学条件有较大的变化,从而引起进变质和退变质矿物的不断演化和更替,导致形成矽卡岩矿物的端元组分变化范围较大,这种变化记录了流经的前锋流体与围岩的反应过程,可以作为含矿流体来源、成分、酸碱度、氧化还原状态和矿化种属的判别依据^[1,3,4]。矽卡岩矿床中的石榴子石和辉石的成分能反映矽卡岩形成的氧逸度:氧化性较强的条件下,铁主要以 Fe^{3+} 的形式存在,形成钙铁榴石和富Mg的透辉石;而还原性强的条件下,则形成含 Fe^{2+} 的钙铁辉石、钙铝榴石^[2,3]。金山店铁矿的石榴子石成分总体上与世界矽卡岩型铁矿的石榴子石成分类似,早期的石榴子石主要为钙铝榴石和钙铝-钙铁榴石系列,暗示其形成时的流体具有近于居中的成分,且相对较为还原。尽管晚期的石榴子石环带发育不完全,但石榴子石脉由两侧向中间钙铁榴石端元成分有增加的趋势,个别钙铁榴石端元比例甚至达到97%。从早期到晚期石榴子石成分具有明显的变化,暗示流体中铁质含量增加明显,且流体的氧化性具有增高的趋势(图10),与典型矽卡岩型铁矿从早期到晚期石榴子石端元成分的变化具有一致性^[4],与区域内铜绿山铜铁矿石石榴子石变化趋势相同^[7],但与程潮铁矿石石榴子石变化趋势相反^[5]。

6.2 石榴子石中REE含量对流体成分变化和运移状态的指示

前人研究表明,石榴子石中REE配分型式与其端元成分具有密切的关系,大多数变质岩和岩浆岩中的石榴子石主要为富Al石榴子石,其REE配分模式通常为HREE富集而LREE亏损的左倾型^[46-48],而在矽卡岩中除形成钙铝榴石外,还常常具有较多的钙铁榴石,其REE配分模式通常为LREE富集而HREE亏损的右倾型^[25,49,50],即REE在不同端元成分的石榴子石之间发生了明显的分异。Gaspar et al.^[15]

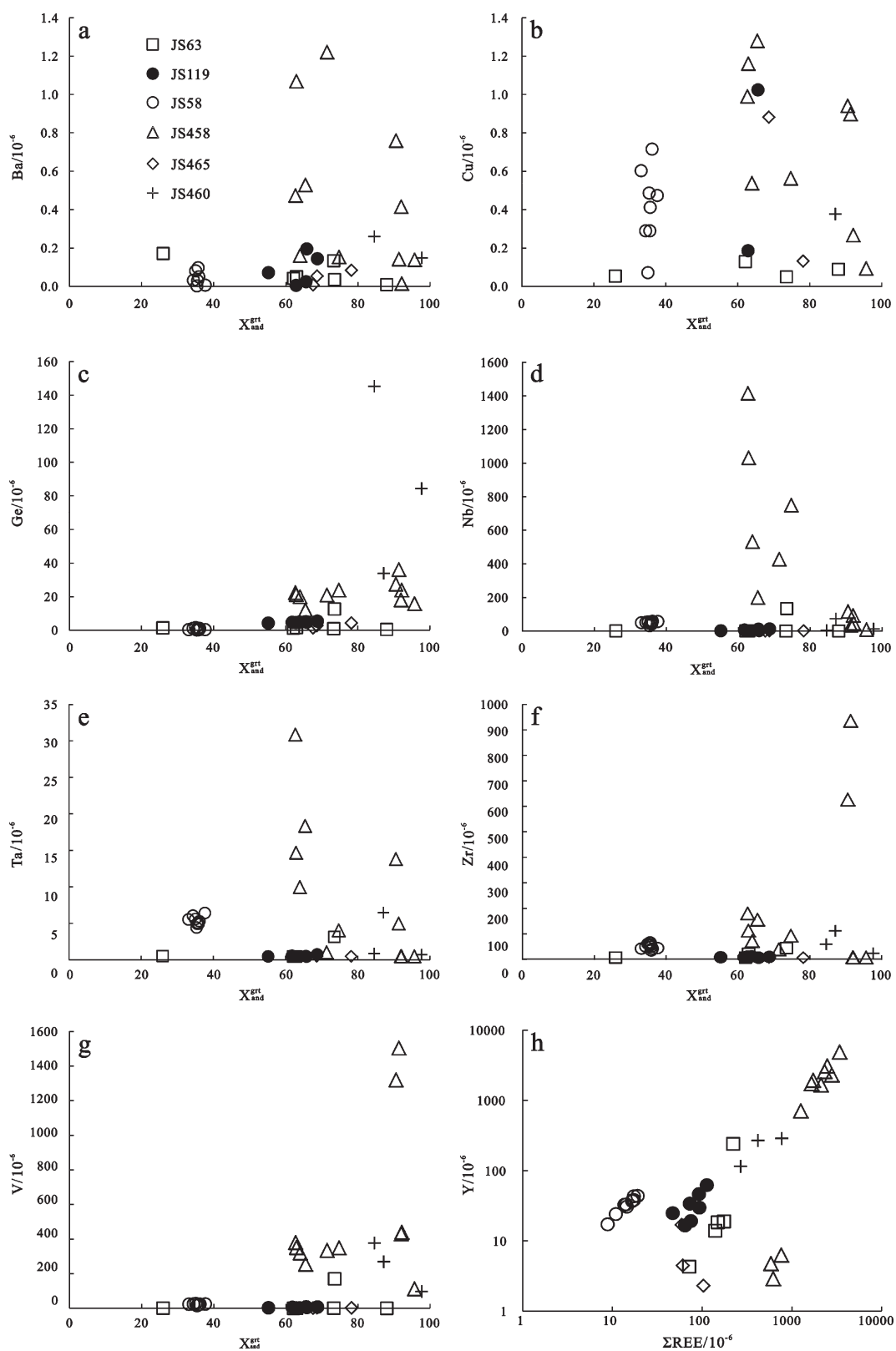


图6 石榴子石微量元素成分

Fig.6 Trace elements composition of Jinshandian garnets by LA-ICPMS

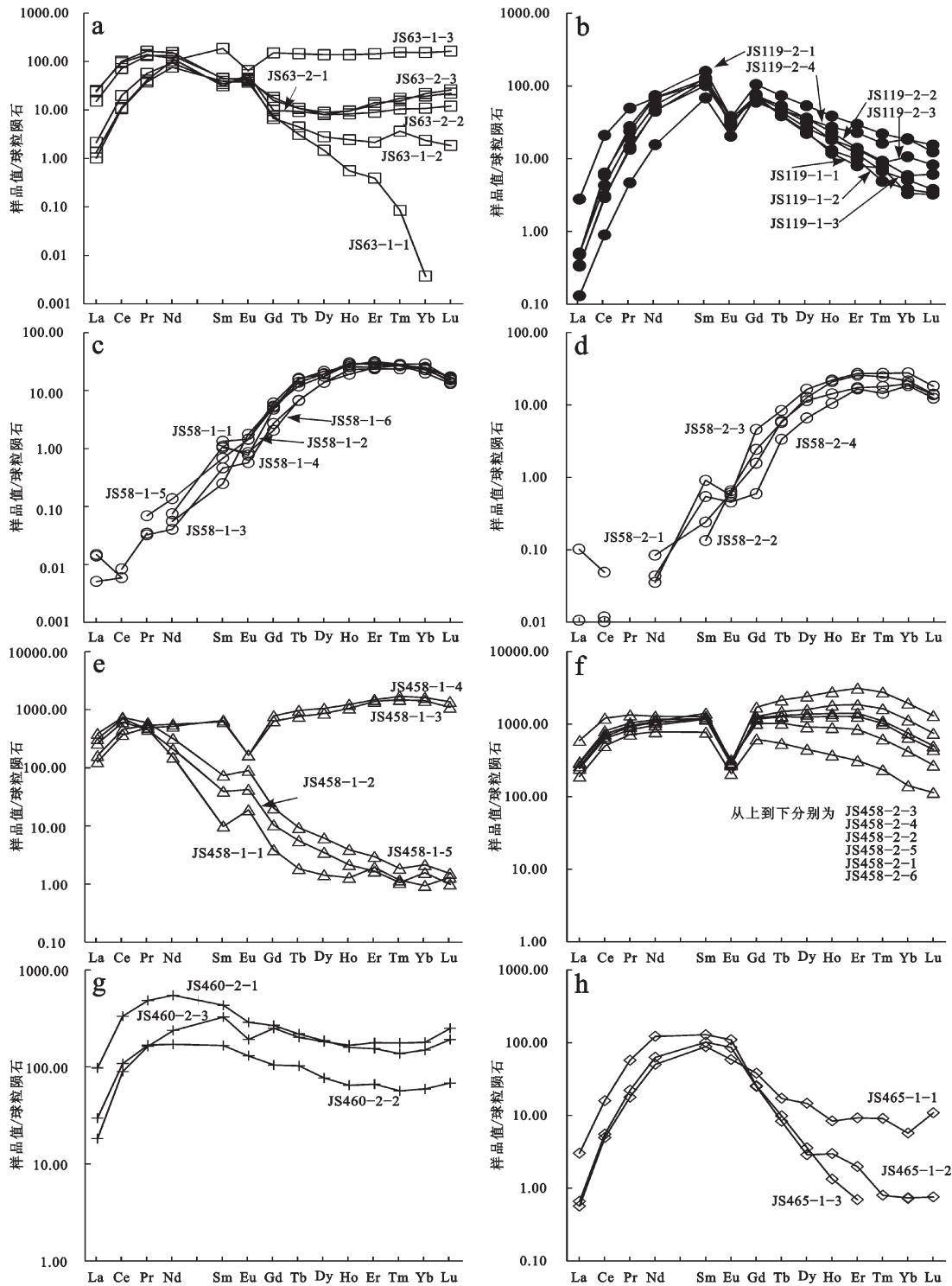


图7 石榴子石稀土元素配分图解

(球粒陨石稀土元素值参照韩吟文等^[45]推荐值)

Fig.7 Chondrite-normalized REE patterns of Jinshandian garnets
(Samples were normalized to the C1 values recommended by Han et al.^[45])

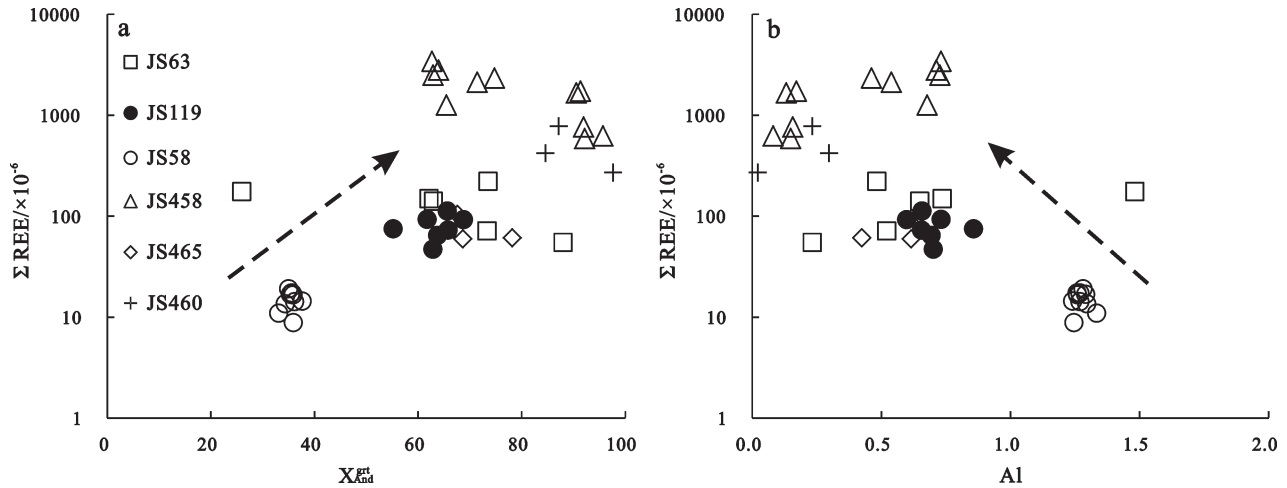


图8 石榴子石稀土总量与钙铁榴石端元成分(a)和单元分子中Al含量关系图解(b)
带箭头虚线显示早期到晚期石榴子石成分变化的趋势

Fig. 8 Relationship of total REE with percentage of andradite (And) end-member components (a) and Al in atoms per formula unit (b) of Jinshandian garnets, shown by dotted line with an arrow

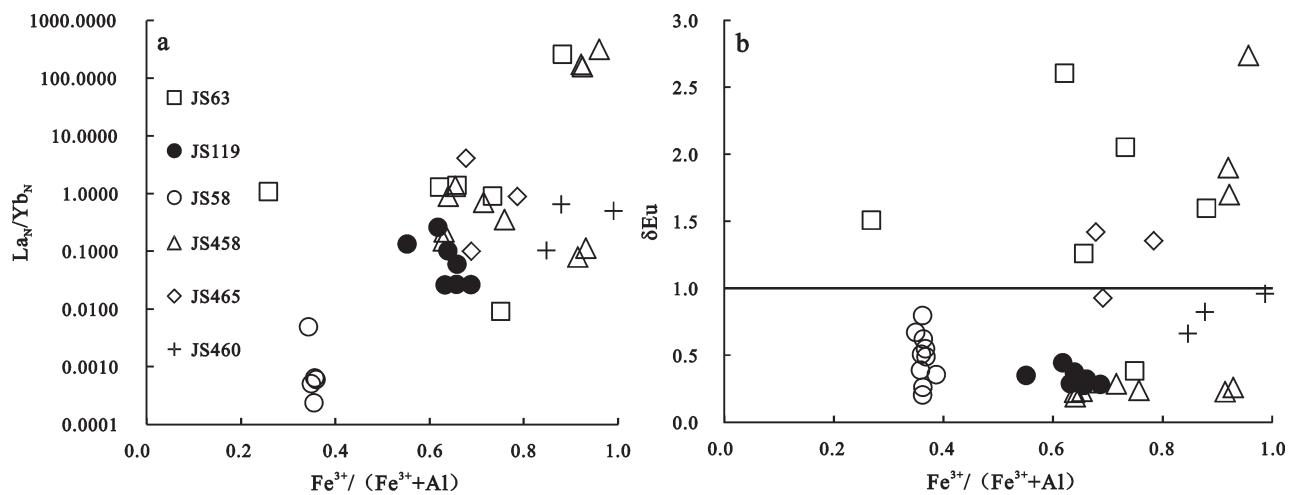


图9 轻重稀土分异和Eu异常与Fe³⁺/(Fe³⁺+Al)相关关系图解

Fig.9 LREE/HREE fractionation (a) and Eu anomaly (b) as a function of Fe³⁺/(Fe³⁺+Al) ratio (in atoms per formula unit) of Jinshandian garnets

认为造成这一分异的影响因素主要为石榴子石晶体化学结构和石榴子石固溶体端元间的混合静电作用(即表面吸附作用)。但 Smith et al.^[25] 认为外来流体的加入也能导致石榴子石附近的流体的氧逸度、盐度等发生明显的改变,进而引起石榴子石中REE的含量以及配分型式的显著改变。

本次测试的钙铝榴石相对富集HREE而亏损LREE,具有明显的负Eu异常。Y/Ho值除JS63-1外均在原始球粒陨石值 $27.7 \pm 1.9^{[51]}$ 上下浮动(图

12),暗示此阶段水岩作用较弱,可能为扩散交代,热液的运移和石榴子石晶体生长速率较为缓慢,与这类石榴子石中出现双晶和流体包裹体不发育的现象相一致^[15],此时石榴子石中REE配分可能主要为晶体结构化学的控制。大部分处于过渡成分的钙铝榴石-钙铁榴石系列的石榴子石轻重稀土分异不明显或是中稀土富集,Eu异常有正有负,但其轻重REE分异相对减小,暗示局部流体运移速率有所加快,表面吸附作用逐渐明显^[25]。

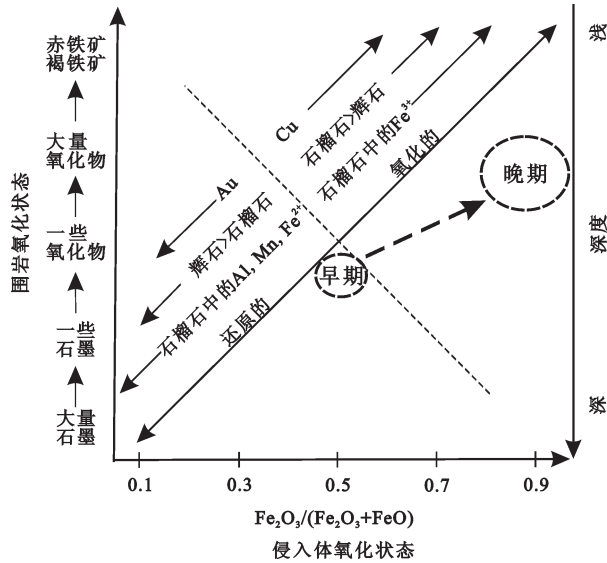


图10 金山店铁矿氧化还原状态变化示意图(据[4]修改)
 Fig.10 Oxidation variation of the Jinshandian iron skarn deposit, shown by dotted line with an arrow(modified after reference [4])

晚期钙铁榴石Eu异常和轻重稀土配分特征较为复杂,且其Y/Ho值明显高于原始球粒陨石值(27.7±1.9^[51])(图12),暗示此阶段水岩反应较为强烈,流体交代方式可能主要为渗滤交代,其运移速率较快,石榴子石获得充分的原料因而生长较快,导致环带发育不完全^[15]。金山店铁矿晚期石榴子石中仅第一类配分型式与上述规律具有可比性,而且晚期钙铁榴石端元成分较为接近,特别是JS458-1石榴子石颗粒,在全部测试的5个点中,点1、2、5与点3和4主量成分上基本一致,但无论是微量元素和稀土元素含量,还是轻重稀土分异程度和δEu都具有非常大的差异(图11),暗示在该条件下,除晶体结构化学和端元组分静电作用之外,仍然有某种非常重要的影响因素存在。

REE在岩浆热液和硅酸盐熔体之间的实验研究表明,岩浆热液中的REE通常含量较低,富集LREE而亏损HREE,且具有较高的正Eu异常,但这一特征会因为外界条件的变化而改变,主要表现在2个方面:一是盐度增加会引起REE在岩浆热液和熔体间的分配系数增大和Eu异常值的减小,其原因可能与REE能与Cl⁻在一定条件下形成较为稳定的络合物有关^[15, 52, 53];二是流体运移速率对络阴离子种

类的影响而间接对于轻重稀土分异产生影响:当流速较慢时,pH接近于中性,此时F⁻为主要络阴离子,它更倾向于与HREE形成络合物,导致HREE富集而LREE亏损;反之则流体运移较快,水岩比例增大,pH<6,Cl⁻含量增多,LREE易于与之结合形成HREE相对亏损而LREE相对富集的右倾配分型式^[49, 54, 55]。金山店铁矿中广泛发育含F、Cl的热液金云母、角闪石(笔者未发表资料)和富含Cl的方柱石^[38],暗示成矿流体中F⁻和Cl⁻含量均较高,二者对流体中REE分配进入矽卡岩矿物可能都起到重要的作用。

晚阶段的3个样品其配分型式具有较大的差别(图7),如样品JS458较其他样品明显富集高场强元素和REE,且石榴子石颗粒JS458-1从核部到边部也存在明显的成分跳跃(图11),核部测试点JS458-1-3和JS458-1-4较边部的测试点JS458-1-1、JS458-1-2和JS458-1-5明显富集高场强元素和REE,而后者与颗粒JS458-2在成分上具有一致性,暗示颗粒JS458-1在生长过程中可能记录了流体性质的剧烈变化,其结果导致了不同样品间或同一颗粒不同部位的微量元素和REE含量的变化、Eu异常值与REE配分形式的多样性^[1],即流体性质的改变可能是金山店晚期石榴子石成分差异的重要原因之一,石榴子石颗粒JS458-1的核部到边部,边部变得LREE相对HREE富集,且出现Eu异常,暗示流体中的Cl含量和氧逸度很有可能增加,这一变化与Smith et al.^[25]报道的外来流体加入导致的石榴子石的成分变化具有相似性,金山店铁矿中晚期石榴子石成分的变化可能与含膏盐地层中的膏盐矿物加入成矿体系及其加入的程度有关^[38],不同部位膏盐矿物的加入程度导致F⁻/Cl⁻的差异,进而造成稀土元素分异的差异。

6.3 石榴子石微区矿物成分对含膏盐地层加入成矿体系方式的指示

尽管早在20世纪80年代蔡本俊^[40]就提出了膏盐成矿的观点,认为外来的含膏盐地层加入成矿流体,对于矿质的富集具有重要作用,但是仅局限于地质的角度;王焰新和李立平^[41]从构造和古水文地质的角度对这一观点进行了补充和发展;李延河等^[33]认为膏盐矿物中SO₄²⁻被还原的过程中将Fe²⁺氧化成Fe³⁺,形成铁矿浆;朱乔乔等^[38]则从硬石膏和黄

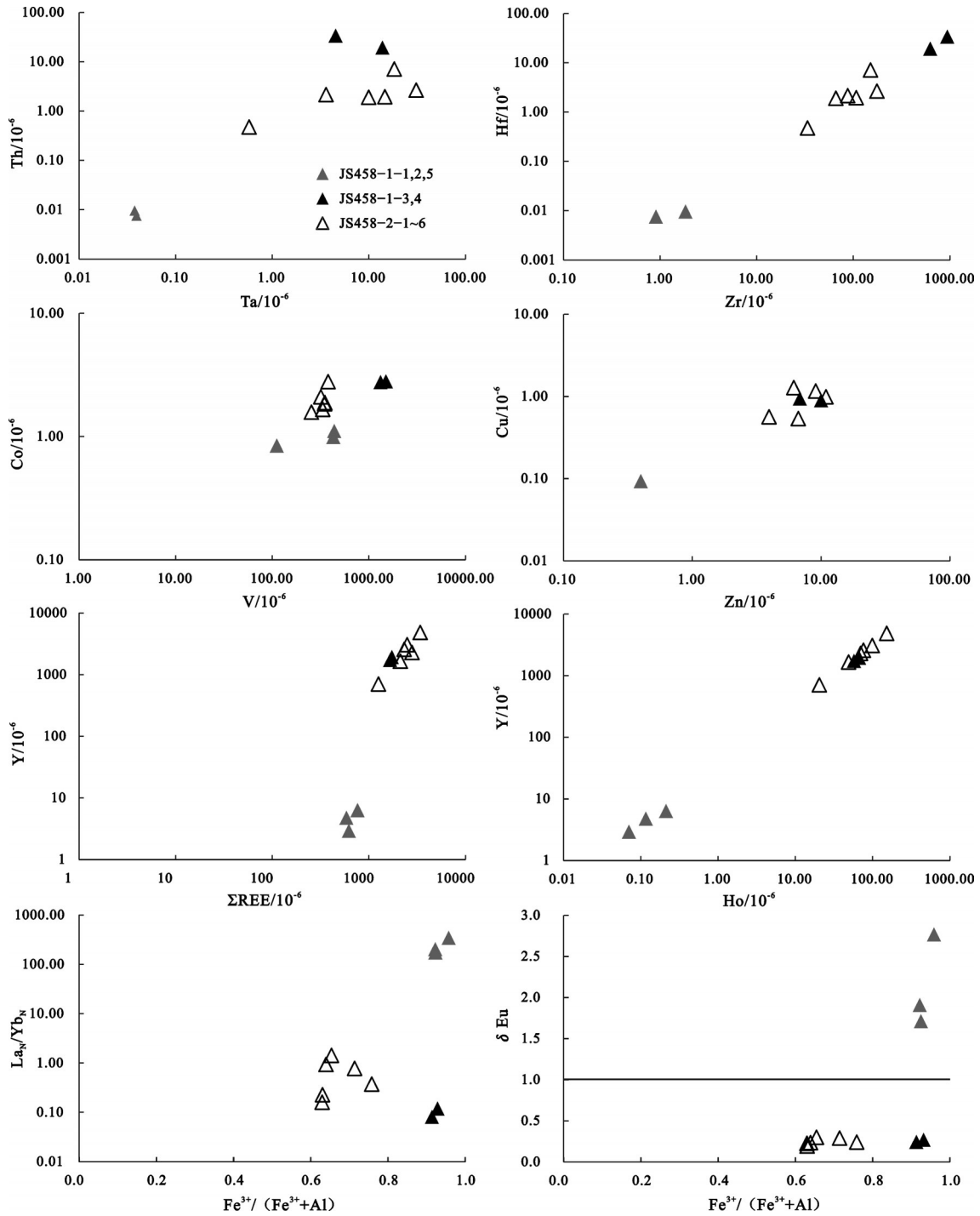


图 11 JS458-1 石榴子石颗粒微量元素变化图解, JS458-2 颗粒作为对比
 Fig.11 Trace elements variations of JS458-1 garnet grain, in comparison with JS458-2 grain

铁矿的S同位素和方柱石的主量元素成分提出了矿物学证据,并初步探讨了含膏盐地层加入成矿体系的时限,但含膏盐地层加入的方式却不甚清楚,需要进一步研究和探讨。

本次测试的样品中 JS458-1 和 JS458-2 来自于同一样品的不同部位,其中 JS458-2 颗粒的 6 个点的分析数据较为相近,无论是微量元素的含量,还是稀土元素的配分曲线相关参数都具有—致性,且

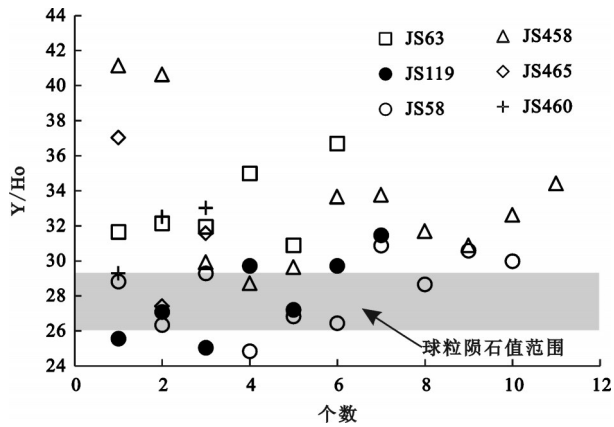


图12 石榴子石Y/Ho值图解

Fig.12 Y and Ho ratios of the garnets

与JS458-1颗粒核部的JS458-1-3和JS458-1-4成分较为接近,但与JS458-1颗粒中的其他测试点的对应成分相差较大,暗示不同部位膏盐矿物加入成矿体系的程度有所差异,即具有不均一性。

另外,早期石榴石为无水矽卡岩阶段的产物,与该阶段的方柱石基本呈共生关系,朱乔乔等通过方柱石的主量成分研究表明,金山店铁矿中方柱石具有极端富Cl(~4%)的特征,认为这些Cl来源于含膏盐地层中膏盐矿物(如NaCl)的溶解,在高温岩浆热液中被方柱石所捕获,暗示早在高温岩浆热液阶段含膏盐地层就已加入成矿体系之中^[38]。然而晚期石榴石核部(JS458-1-3和JS458-1-4)成分却暗示在其核部形成过程中并未有含膏盐地层加入的现象,在边部却有明确的记录,暗示含膏盐地层加入成矿体系可能具有阶段性。这一点与金山店铁矿硬石膏和黄铁矿矿物对S同位素的研究结果具有一致性^[38]:金山店铁矿中的硬石膏和黄铁矿晚于脉状矽卡岩阶段,且二者为共生矿物,但其S同位素却未达到平衡,所研究的硬石膏和黄铁矿都为新鲜无蚀变的样品,据此可排除后期流体的影响所导致的不平衡,而早期有硬石膏加入的高温岩浆热液很容易达到S同位素平衡,若含膏盐地层再次加入则无法保持平衡,反之,则从此流体中沉淀的硬石膏和黄铁矿S同位素平衡的可能性较大。因此,含膏盐地层加入成矿体系很可能具有阶段性,且至少具有2个阶段。

7 结论

(1)金山店大型矽卡岩型铁矿中石榴子石的主

量成分研究表明,金山店铁矿中的早晚两期石榴子石主量成分差异明显:早期石榴子石为钙铝榴石和钙铝榴石-钙铁榴石系列,而晚期石榴子石则以钙铁榴石为主,不同阶段石榴子石成分的变化暗示从早到晚流体氧化性的增强。

(2)金山店铁矿不同阶段的石榴子石微量、稀土元素具有较大的差异:晚期石榴子石相比早期石榴子石富含大离子亲石元素、高场强元素和稀土元素。早期石榴子石中钙铝榴石中强烈富集HREE,稀土配分模式为左倾型,而钙铝榴石-钙铁榴石系列轻重稀土元素分异相对较小。不同的晚期石榴子石样品之间REE含量、 δEu 和轻重稀土分异程度差异较大,甚至个别石榴子石颗粒不同部位的差异也较大,暗示其形成过程中流体性质发生了剧烈的变化。不同阶段石榴子石HREE相对LREE富集和亏损变化表明,除受晶体结构化学和端元组分静电作用的控制以外,流体中的F/Cl⁻值的变化可能是REE配分模式和Eu异常的另一重要因素,这一变化可能与含膏盐地层的加入有关。

(3)石榴子石原位微区分析研究暗示含膏盐地层加入金山店铁矿成矿体系很可能具有不均一性和阶段性。

致谢:野外工作期间,得到武钢金山店铁矿、中南地质勘查院和鄂东南地质大队的大力支持;室内测试得到中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇博士、陈小丹硕士和国家地质测试中心胡明月老师、赵令浩老师的帮助;在成文过程中,中国地质科学院矿产资源研究所侯可军博士提出了宝贵的意见和建议;匿名审稿专家及责任编辑杨艳老师给论文提出了许多建设性的意见和建议,一并在表示衷心地感谢!

参考文献(References):

- [1] Jamtveit B, Wogelius R A, Fraser D G. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution[J]. *Geology*, 1993, 21(2): 113-116.
- [2] 赵斌,李统锦,李昭平. 夕卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. *地球化学*, 1983: (3): 256-267.
Zhao Bin, Li Tongjin, Li Zhaopin. Experimental study of physico-chemical conditions of the formation of skarns[J]. *Geochimica*, 1983: (3) 256-267(in Chinese with English abstract).
- [3] 赵一鸣,林文蔚,毕承思,等. 中国矽卡岩矿床[M]. 北京:地质出版社, 1990: 1-354.

- Zhao Yiming, Lin Wenwei, Bi Chengsi, et al. Skarn Deposits of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990: 1–351(in chinese).
- [4] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. World skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 2005, 100: 299–336.
- [5] 姚磊, 谢桂青, 张承帅, 等. 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*, 2012, 28(1): 133–146.
Yao Lei, Xie Guiqing, Zhang Chengshuai, et al. Mineral characteristics of skarns in the Chengchao large-scale Fe deposit of southeastern Hubei Province and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(01): 133–146 (in Chinese with English abstract).
- [6] 于玉帅, 杨竹森, 刘英超, 等. 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*, 2012, 31(4): 775–790.
Yu Yushuai, Yang Zhusen, Liu Yingchao, et al. Mineralogical characteristics of skarn in Ri'a copper deposit of Nixiong orefield, Tibet, and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 2012, 31(4): 775–790 (in Chinese with English abstract)
- [7] Zhao H, Xie G, Wei K, et al. Mineral compositions and fluid evolution of the Tonglushan skarn Cu–Fe deposit, SE Hubei, east-central China[J]. *International Geology Review*, 2012, 54(7): 737–764.
- [8] 王立强, 唐菊兴, 陈伟, 等. 西藏邦铺钨多金属矿床矽卡岩矿物学特征及其地质意义[J]. *中国地质*, 2014, 41(2): 562–576.
Wang Liqiang, Tang Juxing, Chenwei, et al. Mineralogical characteristics of skarn in the Bangpu Mo polymetallic deposit, Tibet, and their geological significance[J]. *Geology in China*, 2014, 41(2): 562–576(in Chinese with English abstract).
- [9] 姚晓峰, 叶天竺, 唐菊兴, 等. 西藏甲玛矿床硅钙界面对矽卡岩成岩及多金属成矿的影响[J]. *中国地质*, 2014, 41(5): 1577–1593.
Yao Xiaofeng, Ye Tianzhu, Tang Juxing, et al. The effect of Si–Ca interface on skarn formation and polymetallic mineralization in the Jiama deposit, Tibet[J]. *Geology in China*, 2014, 41(5): 1577–1593 (in Chinese with English abstract).
- [10] 赵斌, 赵劲松, 刘海臣. 长江中下游地区若干 Cu(Au)、Cu–Fe (Au)和 Fe 矿床中钙质夕卡岩的稀土元素地球化学[J]. *地球化学*, 1999, 28(2): 113–125.
Zhao Bin, Zhao Jinsong, Liu Haichen. REE geochemical studies of whole rock and rock-forming minerals in skarns from Cu(Au), Cu–Fe(Au) and Fe ore deposits distributed along middle–lower reaches of Yangtze River, China[J]. *Geochimica*, 1999, 28(02): 113–125(in Chinese with English abstract).
- [11] 赵劲松, 邱学林, 赵斌, 等. 大冶–武山矿化夕卡岩的稀土元素地球化学研究[J]. *地球化学*, 2007, 36(4): 400–412.
Zhao Jinsong, Qiu Xuelin, Zhao Bin, et al. REE geochemistry of mineralized skarns from Daye to Wushan region, China[J]. *Geochimica*, 2007, 36(4): 400–412(in Chinese with English abstract).
- [12] 洪为, 张作衡, 蒋宗胜, 等. 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*, 2012, 28(7): 2089–2102.
Hong Wei, Zhang Zuoheng, Jiang Zongsheng, et al. Magnetite and garnet trace element characteristics from the Chagangnuoer iron deposit in the western Tianshan Mountains, Xinjiang, NW China: Constrains for ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(7): 2089–2102(in Chinese with English abstract).
- [13] 姚磊, 刘佳林, 王建, 等. 鄂东南矿集区程潮大型矽卡岩铁矿的花岗质岩与成矿关系探讨[J]. *中国地质*, 2012, 39(6): 1712–1726.
Yao Lei, Liu Jialin, Wang Jian, et al. The relationship between granitoids and mineralization of the Chengchao large-size skarn iron deposit in southeastern Hubei ore concentration area[J]. *Geology in China*, 2012, 39(6): 1712–1726(in Chinese with English abstract).
- [14] Shore M, Fowler A D. Oscillatory zoning in minerals; a common phenomenon[J]. *The Canadian Mineralogist*, 1996, 34(6): 1111–1126.
- [15] Gaspar M, Knaack C, Meinert LD, et al. REE in skarn systems: A LA–ICP–MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(1): 185–205.
- [16] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA–ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4761–4791.
- [17] Ciobanu C L, Cook N J, Kelson C R, et al. Trace element heterogeneity in molybdenite fingerprints stages of mineralization[J]. *Chemical Geology*, 2013, 347: 175–189.
- [18] Hu H, Li J W, Lentz D, et al. Dissolution–reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 57: 393–405.
- [19] Ismail R, Ciobanu CL, Cook NJ, et al. Rare earths and other trace elements in minerals from skarn assemblages, Hillside iron oxide–copper–gold deposit, Yorke Peninsula, South Australia[J]. *Lithos*, 2014, 184–187: 456–477.
- [20] Yang J H, Peng J T, Hu R Z, et al. Garnet geochemistry of tungsten–mineralized Xihuashan granites in South China[J]. *Lithos*, 2013, 177: 79–90.
- [21] 侯可军, 秦燕, 李延河, 等. 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*, 2013, 32(4): 547–554.
Hou Kejun, Qing Yan, Li Yanhe, et al. In situ Sr–Nd isotopic measurement of apatite using Laser Ablation Multi-collector Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, (04): 547–554. (in Chinese with English abstract)
- [22] 康永建, 余宏全, 向安平, 等. 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*, 2014, 41(4): 1215–1225.

- Kang Yongjian, She Hongquan, Xiang Anping, et al. Indo-Chinese magmatic activity in the Badaguan ore district of Inner Mongolia and its metallogenic implications[J]. *Geology in China*, 2014, 41(4): 1215–1225(in Chinese with English abstract).
- [23] 江思宏, 梁清玲, 聂凤军, 等. 内蒙古林西双井子杂岩锆石 LA-MC-ICP-MS 测年初步研究[J]. *中国地质*, 2014, 41(4): 1108–1123(in Chinese with English abstract).
- Jiang Sihong, Liang Qingling, Nie Fengjun, Liu Yifei. A preliminary study of zircon LAMC-ICP-MS U-Pb ages of the Shuangjingzi complex in Linxi, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 2014, 41(4): 1108–1123(in Chinese with English abstract).
- [24] 史志刚, 高林志, 李廷栋, 等. 庐山汉阳峰组变流纹岩锆石 U-Pb 同位素定年及其地质意义[J]. *中国地质*, 2014, 41(2): 326–334.
- Shi Zhigang, Gao Linzhi, Li Tingdong, et al. Zircon U-Pb isotopes dating of Hanyangfeng Formation in Lushan area and its geological significance[J]. *Geology in China*, 2014, 41(2): 326–334(in Chinese with English abstract).
- [25] Smith M P, Henderson P, Jeffries TER, et al. 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*, 2004, 45(3): 457–484.
- [26] Zhai D G, Liu J J, Zhang H Y, et al. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence[J]. *Lithos*, 2014, 190–191: 279–291.
- [27] 刘晓菲, 袁顺达, 双燕, 等. 湖南金船塘铋钨矿床石榴石原位 LA-ICP-MS 稀土元素分析及其意义[J]. *岩石学报*, 2014, 30(1): 163–177.
- Liu Xiaofei, Yuan Shunda, Shuang Yan, et al. 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*, 2014, 30(1): 163 – 177(in Chinese with English abstract).
- [28] 舒全安, 陈培良, 程建荣. 鄂东铁铜矿产地质[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 1–510.
- Shu Quanan, Chen Peiliang., Cheng Jianrong. *Geology of Fe-Cu Ore Deposits in Eastern Hubei Province*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 1–510(in Chinese).
- [29] 翟裕生, 姚书振, 林新多, 等. 长江中下游地区铁、铜等成矿规律研究[J]. *矿床地质*, 1992, 11(1): 1–12.
- Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Lin Xinduo, et al. Metallogenic regularity of iron and copper deposits in the middle and lower valley of the Yangtze River[J]. *Mineral Deposits*, 1992, 11(1): 1–12(in Chinese with English abstract).
- [30] Mao J W, Wang Y T, Lehmann B, et al. Molybdenite Re-Os and albite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Cu-Au-Mo and magnetite porphyry systems in the Yangtze River valley and metallogenic implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 2006, 29(3/4): 307–324.
- [31] Mao J W, Xie G Q, Duan C, et al. 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[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 43(1): 294–314.
- [32] 周涛发, 范裕, 袁峰, 等. 长江中下游成矿带地质与矿产研究进展[J]. *岩石学报*, 2012, 28(10): 3051–3066.
- Zhou Taofa, Fan Yu, Yuan Feng, et al. Progress of geological study in the Middle-Lower Yangtze River Valley metallogenic belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(10): 3051–3066(in Chinese with English abstract).
- [33] 李延河, 谢桂青, 段超, 等. 膏盐层在矽卡岩型铁矿成矿中的作用[J]. *地质学报*, 2013, 87(9): 1324–1334.
- Li Yanhe, Xie Guiqing, Duan Chao, et al. Effect of sulfate evaporate salt layer over the formation of skarn-type iron ores[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(9): 1324–1334(in Chinese with English abstract).
- [34] 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 等. 鄂东南地区大型矽卡岩型铁矿床金云母 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 同位素年龄及其构造背景初探[J]. *岩石学报*, 2008, 24(8): 1917–1927.
- Xie Guiqing, Mao Jingwen, Li Ruiling, et al. $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ phlogopite dating of large skarn Fe deposits and tectonic framework in southeastern Hubei Province, Middle-Lower Reaches of the Yangtze River, eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(8): 1917–1927(in Chinese with English abstract).
- [35] 谢桂青, 李瑞玲, 蒋国豪, 等. 鄂东南地区晚中生代侵入岩的地球化学和成因及对岩石圈减薄时域的制约[J]. *岩石学报*, 2008, 24(8): 1703–1714.
- Xie Quiqing, Li Ruiling, Jiang Guohao, et al. Geochemistry and petrogenesis of Late Mesozoic granitoids in southeastern Hubei Province and constrains on the timing of lithospheric thinning, Middle-Lower Reaches of the Yangtze River, eastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24(8): 1703–1714. (in Chinese with English abstract)
- [36] 谢桂青, 朱乔乔, 姚磊, 等. 鄂东南地区晚中生代铜铁金多金属矿的区域成矿模型探讨[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(4): 418–426.
- Xie Guiqing, Zhu Qiaoqiao, Yao Lei, et al. Discussion on Regional Metal Mineral Deposit Model of Late Mesozoic Cu-Fe-Au Polymetallic Deposits in the Southeast Hubei Province[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(4): 418–426(in Chinese with English abstract).
- [37] 赵一鸣. 中国主要富铁矿床类型及地质特征[J]. *矿床地质*, 2013, 32(4): 686–705.
- Zhao Yiming. Main genetic types and geological characteristics of iron-rich ore deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(4): 686–705(in Chinese with English abstract).
- [38] 朱乔乔, 谢桂青, 王建, 等. 含膏盐地层与矽卡岩型铁矿的关系: 以湖北金山店铁矿为例[J]. *地质学报*, 2013, 87(9): 1419–1429.
- Zhu Qiaoqiao, Xie Guiqing, Wang Jian, et al. The relationship between the evaporate and ore-forming process of Jinshandian

- iron skarn deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2013, 87(9): 1419–1429(in Chinese with English abstract).
- [39] 姚培慧, 王可南, 杜春林, 等. 中国铁矿志[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 1–662.
- Yao Peihui, Wang Kenan, Du Chunlin, et al. *Iron Deposit in China*[M]. Beijing: Metallurgic Industry Press, 1993: 1–662.(in Chinese)
- [40] 蔡本俊. 长江中下游地区内生铁铜矿床与膏盐的关系[J]. *地球化学*, 1980, (02): 193–199.
- Cai Benjun. The relationship of gypsum salt beds with endogenic copper and iron ores in the Middle–Lower Yangtze Valley[J]. *Geochimica*, 1980, (02): 193–199(in Chinese with English abstract)
- [41] 王焰新, 李立平. 试从古水文地质学角度分析地层与矽卡岩矿床成矿之关系——以鄂东张福山铁矿为例[J]. *矿产与地质*, 1994, 8(01): 63–68.
- Wang Yanxin, Li Liping. The relationship between strata and mineralogenesis of skarn type ore deposits in view of paleohydrogeologic analysis: with an example from Zhangfushan iron deposit, Eastern Hubei[J]. *Mineral Resources and Geology*, 1994, 8(1): 63–68(in Chinese with English abstract).
- [42] 毛建仁, 苏郁香, 陈三元. 长江中下游中酸性侵入岩与成矿[J]. *火山地质与矿产*, 1994, (4): 52.
- Mao Jianren, Su Yuxiang, Chen Sanyuan. Intermediate–acid intrusion in the Middle–lower reaches of Yangtze River and relevant mineralization[J]. *Volcanology and Mineral Resources*, 1994, (04): 52 (in Chinese).
- [43] 胡明月, 何红蓼, 詹秀春, 等. 基体归一化技术在激光烧蚀–等离子体质谱法锆石原位多元素分析中的应用[J]. *分析化学*, 2008, 36(7): 947–953.
- Hu Mingyu, He Hongliao, Zhan Xiuchun, et al. Matrix normalization for In–situ multi–element quantitative analysis of zircon in Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(7): 947–953(in Chinese with English abstract).
- [44] 贾泽荣, 詹秀春, 何红蓼, 等. 激光烧蚀–等离子体质谱结合归一化方法原位扫描检测石榴石多种元素[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(5): 653–658.
- Jia Zerong, Zhan Xiuchun, He Hongliao, et al. Discussion on Normalization for In–Situ quantification of multi–elements in garnet samples by Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(5): 653–658(in Chinese with English abstract).
- [45] 韩吟文, 马振东, 张宏飞. *地球化学*[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 199.
- Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 199 (in Chinese).
- [46] Johnson K T. Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high–field–strength elements between clinopyroxene, garnet, and basaltic melt at high pressures[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1998, 133(1/2): 60–68.
- [47] Bea F, Pereira M, Stroh A. Mineral/leucosome trace–element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation–ICP–MS study)[J]. *Chemical Geology*, 1994, 117(1): 291–312.
- [48] Bea F, Montero P, Garuti G, et al. Pressure–Dependence of Rare Earth Element Distribution in Amphibolite– and Granulite–Grade Garnets. A LA–ICP–MS Study[J]. *Geostandards Newsletter*, 1997, 21(2): 253–270.
- [49] Jamtveit B, Hervig R L. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals[J]. *Science*, 1994, 263(5146): 505–507.
- [50] Nicolescu S, Cornell D H, Södervall U, et al. Secondary ion mass–spectrometry analysis of rare–earth elements in grandite garnet and other skarn–related silicates[J]. *European Journal of Mineralogy–Ohne Beihefte*, 1998, 10(2): 251–260.
- [51] Bau M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1996, 123(3): 323–333.
- [52] Allen D E, Seyfried J W. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: an experimental study at elevated temperature and pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 675–683.
- [53] Mayanovic R A, Anderson A J, Bassett W A, et al. On the formation and structure of rare–earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes[J]. *Chemical geology*, 2007, 239(3): 266–283.
- [54] Migdisov A A, Williams–Jones A, Wagner T. 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°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(23): 7087–7109.
- [55] Mayanovic R A, Jayanetti S, Anderson A J, et al. The structure of Yb³⁺ aquo ion and chloro complexes in aqueous solutions at up to 500°C and 270 MPa[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(28): 6591–6599.

In situ analysis of garnets from the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province, and its geological implications

ZHU Qiao-qiao^{1,2}, XIE Gui-qing^{1,2}, LI Wei², Zhang Fan³,
WANG Jian⁴, ZHANG Ping⁵, YU Bing-fei⁶

(1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China*; 2. *MRL Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Beijing, 100037, China*; 3. *School of Earth Sciences and Resources, CUG, Beijing, 100083, China*; 4. *Institute of Mineral Exploration Technology of Hebei Bureau of Geology and Mineral Exploration, Yanjiao 065200, Hebei, China*; 5. *Jingshandian Iron Deposit of Wuhan Iron and Steel (Group) Corporation, Daye 435116, Hubei, China*; 6. *Institute of Central-south Geological Exploration, CMGB, Wuhan 430081, Hubei, China*)

Abstract: This paper presents in situ microanalysis data of garnets from the Jinshandian iron skarn deposit, Hubei Province. Studies show that garnets from the Jinshandian iron skarn deposit can be divided into two stages, i.e., early Al-rich garnets mainly with grossular and grossular-andradite series, and late Fe-rich garnets dominated by andradite, with the variation implying the increase of the fluid oxidation. Compared with the early garnets, the late stage are rich in large ion lithophile elements and high field strength elements as well as REE. Early grossular shows typical HREE-enrichment and LREE-depletion features, while smaller fractionation between HREE and LREE characterizes grossular-andradite series. Total REE content, δEu and HREE/LREE fractionation degrees of Fe-rich garnet samples vary from sample to sample, and are even different in different parts of a single garnet grain, suggesting that the process of its formation was not stable, and fluid properties changed greatly, possibly due to the addition of evaporate minerals from the wall rocks. Garnet in situ microanalysis research also suggests that the evaporate minerals added into the Jinshandian skarn system had features of heterogeneity and periodicity.

Key words: iron skarn deposit; garnet; in situ microanalysis; Jinshandian; southeastern Hubei Province

About the first author: ZHU Qiao-qiao, male, born in 1988, doctor candidate, majors in mineralogy, petrology, mineral deposit geology, and mainly engages in the genetic study of magmatic hydrothermal deposits; E-mail: qqzhu1988@126.com.