

文章编号: 1000-4734(2016)04-0519-10

都龙锌锡矿床夕卡岩石榴子石地球化学特征与成矿-找矿意义

王金良¹, 王小娟^{2,3}, 刘玉平², 韦文彪¹, 苏航¹

(1. 云南华联矿产勘探有限责任公司, 云南 曲靖 665000; 2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450001)

摘要: 都龙锌锡矿床是我国重要的锡锌铟资源基地, 但其成因认识尚存在一定分歧。本文以含矿夕卡岩的主要矿物石榴子石为研究对象, 在夕卡岩地质特征和矿物学特征研究基础上, 通过石榴子石的主量-微量元素地球化学特征研究, 表明该矿床石榴子石以钙铁榴石-钙铝榴石系列为主, 石榴子石及含矿夕卡岩的形成均受燕山晚期花岗岩控制, 揭示该矿床主要与燕山晚期岩浆热液活动有关, 进而提出了深部及外围找矿方向。

关键词: 石榴子石; 地球化学; 矿床成因; 找矿意义; 都龙锌锡矿床; 云南

中图分类号: P575; P611

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2016.04.010

作者简介: 王金良, 男, 1970年生, 工程师, 主要从事矿产地质勘查工作。E-mail: wjl9086@126.com

Geochemistry of Garnet from Ore-Hosting Skarn from Dulong Sn-Zn Deposit, SE Yunnan Province, China and Its Mineralization and Exploration Significance

WANG Jin-liang¹, WANG Xiao-juan^{2,3}, LIU Yu-ping², WEI Wen-biao¹, SU Hang¹

(1. Yunnan Hualian Mineral Resource Exploration Lt. Co., Qujing 655000, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Dulong Zn-Sn deposit is one of the most important Zn-Sn-In resource in China, but there have controversial views on its genesis. In this paper, based on geological of skarn and mineralogy, the garnet from ore-hosting skarn was studied. The geochemistry of major and minor elements in garnet suggests that the forming of garnet and ore-hosting skarn was controlled by conceal later Yanshanian granites. This deposit might mainly related to the later Yanshanian magmatic hydrothermal event. The exploration direction of deep and periphery of this deposit were also presented in this paper.

Keywords: Garnet; geochemistry; ore deposit genesis; exploration ; Dulong Zn-Sn deposit; Yunnan Province

夕卡岩型矿床是世界范围内 W、Sn、Cu、Fe、Mo、Pb、Zn 等金属矿产的重要来源之一, 具有重要的工业价值^[1-7]。除贵州省和台湾省外, 我国其他省市自治区均有夕卡岩型矿床分布^[3]。云南都龙锡锌多金属矿床位于南岭燕山期花岗岩锡多金属成矿带的西南端, 是老君山钨锡多金属矿集区的重要组成部分。该矿床地质及成矿作用复杂, 长期以来对于矿床成因存在较大分歧。

似层状夕卡岩型锡锌多金属矿化, 是该矿床最重要的矿化类型。石榴子石作为重要的一类夕卡岩矿物, 其地球化学特征对于了解矿物与矿化之间的关系, 揭示矿床成因、形成环境均具有重要意义^[2,8]。本文拟通过该矿床含矿夕卡岩石榴子石的地球化学特征研究, 揭示其形成过程、形成环境及与成矿的关系, 深化矿床成因认识, 并探讨其找矿意义。

收稿日期: 2016-07-06

基金项目: 云南华联锌锡股份有限公司委托项目 (KY20120910)

1 石榴子石矿物学特征

都龙矿区的夕卡岩主要为钙质夕卡岩，主要由石榴子石、钙铁辉石、透辉石、符山石、阳起石、绿帘石、绿泥石、石英等矿物组成，在矿区内广泛分布，常产于与燕山晚期花岗岩体有一定距离的外接触带。其次为镁质夕卡岩，由蛇纹石、透辉石、石榴子石、钙铁辉石、金云母、透闪石、绿泥石、石英等矿物组成，主要产于铜街—曼家寨矿段燕山晚期隐伏花岗岩体接触带附近。由于矿区岩相组合复杂，围岩为不纯大理岩与片岩交替出现、变化频繁，造成不同种类夕卡岩矿物交替出现，夕卡岩垂向分带不甚清晰。通过野外岩芯资料的整理和显微镜下观察，可粗略分辨出从深部隐伏花岗岩体附近到远离岩体，夕卡岩由无蚀变或蚀变较弱的石榴子石-透辉石夕卡岩逐渐过渡到阳起石夕卡岩、绿泥石化绿帘石夕卡岩。同时，成矿元素的矿化分带也出现较多的重叠现象，自下而上依次为 W+Mo+Cu+Zn→Sn+ Cu+Zn→Zn+Cu+(Pb) (图 1)。

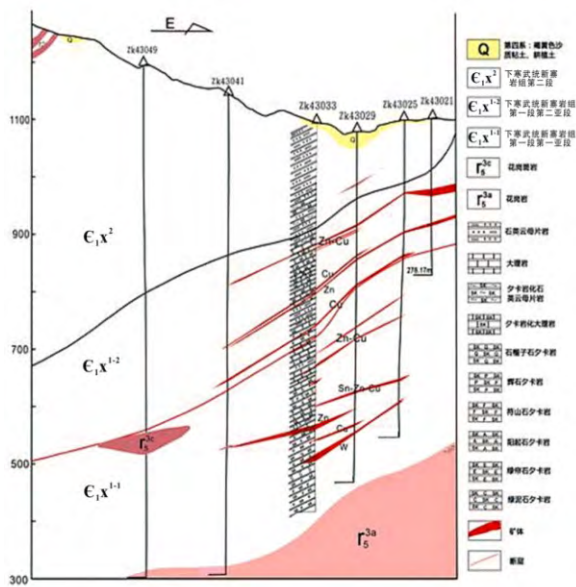


图1 都龙锡锌多金属矿床金山坡矿段43号勘探线剖面图
Fig. 1. No.43 exploration section of Jinshipo Mine, Dulong Sn-Zn deposit.

通过矿物共生组合和穿插关系，可将该矿床的矿物生成顺序划分为两期五个阶段。夕卡岩期，包括早期夕卡岩阶段、晚期夕卡岩阶段和氧化物阶段；石英硫化物期，包括石英硫化物阶段和碳酸盐阶段。具体分述如下：

(1) 早期夕卡岩阶段：主要形成石榴子石、透辉石、钙铁辉石等无水硅酸盐矿物和少量符山石等含水硅酸盐矿物。

(2) 晚期夕卡岩阶段：该阶段主要形成角闪石类、绿帘石类等含水硅酸盐矿物，明显交代早期夕卡岩矿物。

(3) 氧化物阶段：该阶段主要形成白钨矿、锡石、磁铁矿及少量的辉钼矿、毒砂、黄铁矿、黄铜矿等。

(4) 石英硫化物阶段：该阶段形成大量的石英，并伴随绿泥石、金云母、绢云母、方解石等脉石矿物和黄铜矿、磁黄铁矿、毒砂、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等金属硫化物的形成。

(5) 碳酸盐阶段：主要形成方解石及少量的石英，常呈网脉状穿插夕卡岩期矿物与石英硫化物阶段的石英脉，部分碳酸盐脉具铅锌矿化。

显微镜下观测发现，石榴子石分为早晚 2 期：早期石榴子石分布广泛，多为褐色、少量黄绿色，主要呈粒状及致密块状集合体产出，粒径为 0.15~2 mm。正交偏光下多具光性异常，呈一级灰干涉色，并常见环带结构和双晶，少数均质性。部分颗粒沿环带边部或内部裂隙不同程度地蚀变成绿帘石、绿泥石、绢云母等矿物，粒间偶见金属硫化物；晚期石榴子石分布范围有限，集合体常呈细脉状产出，具弱非均质性，正高突起，常穿切早期石榴子石。电子探针背散射和面扫描图像分析显示 (图 2)，闪锌矿、磁黄铁矿、锡石等金属矿物物和石英、楣石等脉石矿物常沿石榴子石边缘和粒间穿插交代。

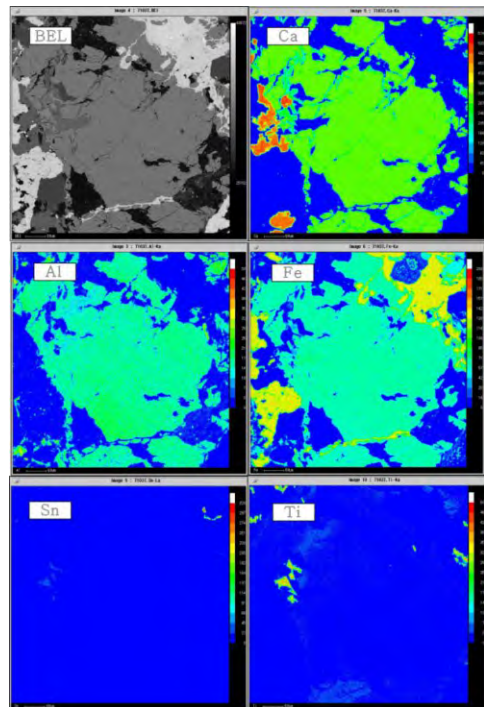


图2 都龙锡锌多金属矿床石榴子石中 Sn 的赋存状态 (面扫描图像)
Fig. 2. SEM of garnet from Dulong Sn-Zn deposit.

2 石榴子石地球化学特征

2.1 分析方法

都龙锡锌多金属矿区石榴子石化学成分和电子背散射图像(BSE)分析, 主要在长安大学国土资源部成矿作用及其动力学开放实验室完成, 仪器型号为日本电子JXA-8100, 测试加速电压15 kV, 束流10 nA, 束斑直径5~10 μm, 电子探针定量分析方法采用中华人民共和国国家标准 GB/T15617-2002, 使用ZAF氧化物修正计算, 定量分析误差 $\leq \pm 2\%$, 矿物标样贵橄榄石、刚玉、硅灰石、钾长石、钠长石、锰钛矿、赤铁矿、铬铁矿、金属镍、硫化锡分别用于测定Mg、Al、Si、Ca、K、Na、Ti、Mn、Fe和Cr、Ni、Sn的含量; 部分样品在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成, 仪器型号为日本电子EPMA-1600, 测试加速电压25 kV, 束流10 nA, 束斑直径5~10 μm, 分析所用标样采用美国国家标准局的矿物标样。

都龙锡锌多金属矿区石榴子石微量元素和稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室应用LA-ICP-MS完成, 激光剥蚀系统为GeoLasPro 193nm型, ICP-MS为Agilent 7500a。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度, 二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。在等离子体中心气流(Ar+He)中加入了少量氮气, 以提高仪器灵敏度、降低检出限和改善分析精密度。每个时间分辨分析数据包括大约20~30 s的空白信号和50 s的样品信号。详细的仪器操作条件同文献[9], 以USGS参考玻璃(如BCR-2G, BIR-1G和BHVO-2G)为校正标准, 采用多外标、无内标法对元素含量进行定量计算。USGS标样的推荐值据GeoReM数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件ICPMS-DataCal完成^[9,10]。

2.2 分析结果

2.2.1 主量元素组成

电子探针分析结果显示(表1), 该矿床石榴子石的 $w(\text{SiO}_2)$ 为34.86%~39.24%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为0.15~18.62, $w(\text{TiO}_2)$ 为0~0.81%, $w(\text{FeO})$ 为5.51%~28.28%, $w(\text{MnO})$ 为0.14%~0.85%, $w(\text{MgO})$ 0.01~1.99, $w(\text{CaO})$ 33.31%~37.61%, 钙含量较高且变化范围较小, 铁、铝含量变化范围较大, 且铁与铝呈

现此消彼长的特征。经换算为标准矿物, 不同端元组分含量变化较大, 钙铁榴石(And)值为16.66%~92.36%, 钙铝榴石(Gro)值为6.22%~81.02%, 其他端元组分镁铝榴石(Pyr)、锰铝榴石(Spe)和铁铝榴石(Alm)含量大多为0.87%~2.72%(图3), 仅测点43033-69-13* Pyr含量占7.12%, 远高于其他测点, 可能是沿其裂隙中混入了杂质成分。

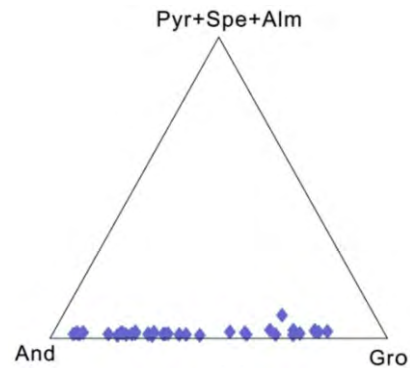


图3 石榴子石端元组分图解
Fig. 3. End members of garnet from Dulong Sn-Zn deposit.

野外发现, 该矿床石榴子石多呈黄褐色, 少量为绿色。电子探针分析结果显示, 黄褐色石榴子石端元组分变化较大, 既有以And为主, 也有以Gro为主, 其And组分含量16.66%~90.79%, Gro组分含量7.92%~81.02%; 绿色石榴子石主要以And为主, 含量65.74%~92.36%, Gro组分含量6.22%~34.19%, 表明石榴子石颜色与端元成分有关。值得注意的是, 石榴子石矿物组分含量还随石榴子石所处位置呈现规律性变化。以钻孔ZK43033为例, 不同深度的8个石榴子石样品分析发现随距深部隐伏花岗岩体距离增加, 石榴子石端元组分呈现Gro→And-Gro→Gro变化趋势。钻孔ZK135031、ZK71033、ZK101033的探针分析结果, 也表明石榴子石端元组分具规律性变化, 离花岗岩体近的石榴子石组分主要为Gro, 离花岗岩体远的石榴子石组分逐渐过渡到And-Gro, 更远处又变为Gro(图4)。

具有环带结构的石榴子石不同部位的电子探针分析结果, 显示从核部向边部Fe含量先降低后升高, Al含量先升高后降低, Mn、Ca含量变化不明显, Fe与Al呈明显的负相关关系(图5)。结合元素离子半径及配位体数, 推测在石榴子石的形成过程中, Fe与Al发生了明显的替代作用。

2.2.2 稀土元素

石榴子石稀土元素分析数据见表2。4件样品21个点的石榴子石稀土元素总量变化较大($\Sigma\text{REE} =$

表 1 石榴子石电子探针分析结果 ($w_B/\%$)
Table 1. EPMA major elements data for garnet from Dulong Sn-Zn deposit

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	NiO	SnO ₂	Total
35041-33-3	37.66	0.44	14.61	n.d.	10.30	0.50	0.06	36.64	0.03	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	100.28
35041-50-1	37.59	0.53	15.40	n.d.	8.90	0.49	0.03	37.61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100.55
43033-10-14*	38.45	0.64	16.34	0.05	7.82	0.61	0.02	35.48	0.01	0.01	n.d.	0.01	n.d.	99.44
43033-15-21*	37.71	0.11	14.48	0.06	10.78	0.61	0.05	34.96	0.01	n.d.	n.d.	0.02	n.d.	98.77
43033-22-11*	38.45	0.33	17.50	n.d.	6.52	0.85	0.05	35.22	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	98.95
43033-22-12*	38.10	0.45	17.43	0.04	6.37	0.78	0.08	35.34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	98.60
43033-28-21*	37.10	0.02	8.36	0.01	17.55	0.35	0.11	34.35	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.39	98.25
43033-46-12*	37.27	0.14	12.60	0.01	12.65	0.67	0.10	35.17	0.02	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	98.63
43033-49-32*	35.87	n.d.	1.17	n.d.	26.27	0.31	0.14	33.44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	97.18
43033-69-13*	36.36	0.06	16.62	n.d.	9.02	0.23	1.99	35.53	0.06	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	99.87
71033-17-32*	39.22	0.09	18.62	n.d.	5.51	0.79	0.02	36.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100.26
71033-30-21*	39.24	0.33	17.95	n.d.	6.20	0.66	0.09	35.97	0.01	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	100.45
71037	36.34	0.32	4.46	n.d.	21.61	0.30	0.24	36.26	0.03	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	99.57
135031-13-1*	37.06	0.12	7.99	0.03	18.42	0.41	0.08	34.87	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.02	99.00
135031-20-2*	38.41	0.12	16.24	0.02	9.13	0.36	0.02	35.50	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.05	99.85
135031-21-2*	37.50	0.39	10.59	n.d.	13.94	0.62	0.20	34.99	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.23	98.49
135031-24-4	37.44	0.02	12.35	0.01	13.38	0.52	0.05	37.63	0.04	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	101.47
101033-26-6	35.83	0.04	2.79	n.d.	23.48	0.20	0.24	36.08	0.05	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	98.72
101033-26-5	35.61	0.81	5.22	n.d.	20.66	0.23	0.24	36.28	0.22	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	99.29
101033-26-4	35.59	0.34	4.36	n.d.	21.62	0.29	0.38	36.36	0.04	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	98.99
101033-26-3	35.94	0.06	2.79	n.d.	23.37	0.21	0.28	36.40	0.08	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	99.17
101033-26-2	36.02	n.d.	1.34	n.d.	24.20	0.14	0.38	35.86	0.04	n.d.	0.03	n.d.	n.d.	98.01
131019-1-1*	35.87	n.d.	3.19	n.d.	22.80	0.24	0.32	33.56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.37	98.36
131019-1-2*	36.55	0.02	5.51	n.d.	20.73	0.27	0.16	34.08	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	1.74	99.08
131019-1-3*	36.43	n.d.	6.38	0.02	19.12	0.34	0.19	34.33	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	1.60	98.42
131019-1-4*	36.96	n.d.	6.80	n.d.	19.15	0.30	0.17	33.89	n.d.	n.d.	n.d.	0.02	1.31	98.60
131019-1-5*	36.46	n.d.	5.63	n.d.	20.82	0.26	0.24	34.22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.12	98.75
131019-1-6*	36.43	0.03	4.48	n.d.	21.75	0.29	0.36	33.83	n.d.	n.d.	n.d.	0.03	1.41	98.60
131019-1-7*	36.78	n.d.	4.76	n.d.	22.46	0.31	0.13	33.80	0.03	n.d.	n.d.	0.02	0.79	99.07
131019-1-8*	34.87	n.d.	2.72	0.05	23.64	0.29	0.17	33.31	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	2.41	97.49
008-1	35.58	n.d.	0.15	n.d.	28.00	0.64	0.14	35.30	0.04	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	99.87
008-2	35.07	n.d.	0.69	0.01	27.61	0.63	0.13	35.47	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	99.66
008-4	35.30	n.d.	0.56	n.d.	27.46	0.67	0.11	35.35	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	99.46
008-5	34.86	n.d.	0.37	0.02	27.82	0.60	0.11	35.07	0.07	0.01	0.02	n.d.	n.d.	98.95
008-6	35.43	n.d.	0.28	n.d.	28.26	0.50	0.09	35.31	0.02	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	99.90
110-4	36.50	n.d.	5.28	0.02	21.72	0.39	0.01	36.38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100.29
110-3	36.91	n.d.	8.73	n.d.	17.69	0.45	0.03	37.21	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	101.03
110-1	35.62	n.d.	2.32	n.d.	24.44	0.37	0.04	35.62	0.05	0.01	0.03	n.d.	n.d.	98.50

注: * 表示样品在长安大学国土资源部成矿作用及其动力学开放实验室完成,其余在中科院地化所矿床地球化学国家重点实验室完成;n.d. 未检出.

$8.39 \times 10^{-6} \sim 117.97 \times 10^{-6}$), 富铝石榴子石 ΣREE 变化范围 $12.28 \times 10^{-6} \sim 117.97 \times 10^{-6}$, 其中, ZK41033-20 样品石榴子石 ΣREE 较低, 为 $12.28 \times 10^{-6} \sim 14.66 \times 10^{-6}$, ZK79021-25 样品石榴子石 ΣREE 较高, 为 117.97×10^{-6} ; 富铁石榴子石 ΣREE 总体较低, 变化范围为 $8.39 \times 10^{-6} \sim 57.92 \times 10^{-6}$. 由球粒陨石标准化配分模式图可以看出, 不同种类石榴子石的稀土配分模式差异较大, 富铝石榴子石轻重稀土分异明显, 贫轻稀土、富重稀土, LREE/HREE 值为 $0.24 \sim 0.28$, Eu 负异常较弱, 值为 $0.35 \sim 0.73$, 呈“左倾”型配分模式; 而富铁石榴子石则相反, 富轻稀土、贫重

稀土, LREE/HREE 值为 $0.81 \sim 25.84$, Eu 主要表现为正异常, 负异常少见, 值为 $0.36 \sim 5.36$, 呈“右倾”型配分模式(图 6)。同时, 对具有环带结构的富铁石榴子石(ZK131019, 008)进行了边-核-边的稀土元素分析, 结果显示, 地表样品 008, 石榴子石核部与边部的 REE 特征差别较小, 无明显区别, LREE/HREE 值为 $5.13 \sim 25.84$, 正 Eu 异常; 而钻孔样品 ZK131019, 石榴子石核部较边部相对贫重稀土, 核部 LREE/HREE 值为 $7.45 \sim 8.97$ 、Eu 正异常或极弱的负异常, 边部 LREE/HREE 值小于 2.73、具 Eu 负异常(图 6)。

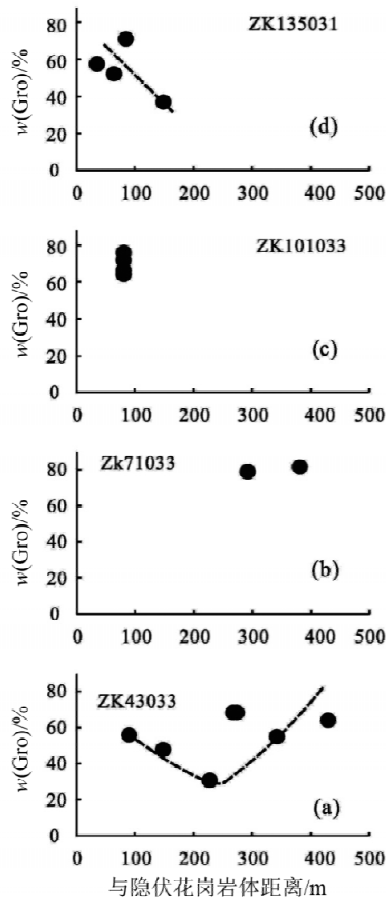


图 4 石榴子石端元组分 (Gro) 与隐伏花岗岩体距离协变图解
Fig. 4. Relationship between Gro contents in garnet and distance from hidden granites.

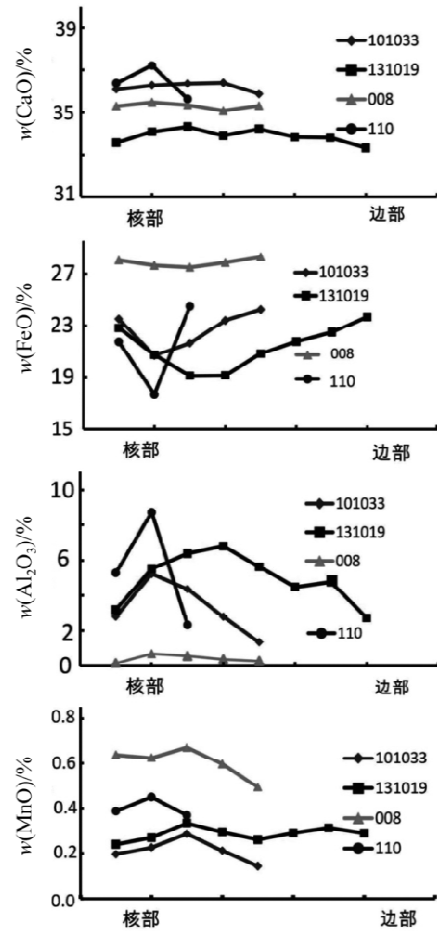


图 5 石榴子石不同部位主要元素含量变化趋势
Fig. 5. Major elements contents in different parts of garnet from Dulong Sn-Zn deposit.

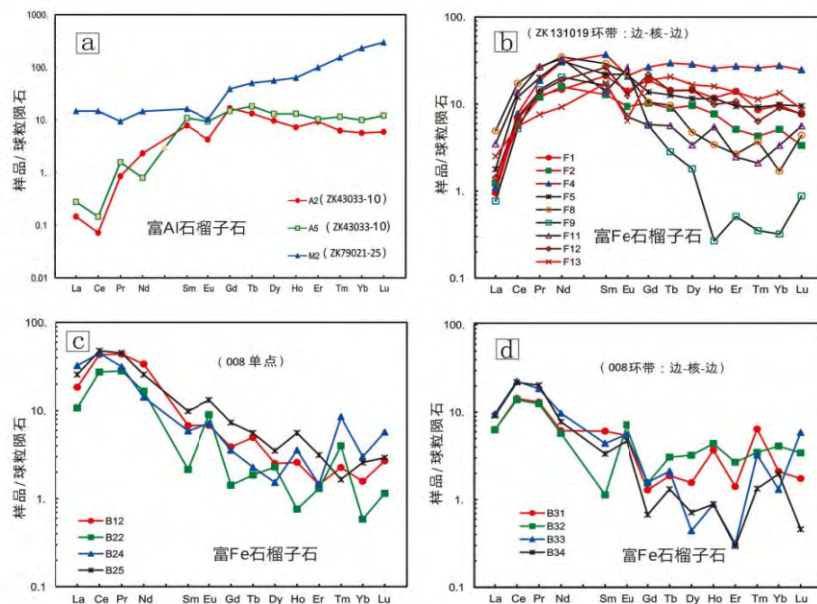


图 6 石榴子石稀土元素配分模式图
Fig. 6. Chondrite normalizing pattern for REE in garnet from Dulong Sn-Zn deposit.

表 2 都龙锡锌多金属矿床石榴子石稀土元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. REE data for garnet from Dulong Sn-Zn deposit

样品号	点号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/HREE	δEu
ZK43033-10	A2	0.03	0.04	0.08	1.08	1.2	0.25	3.42	0.49	2.45	0.41	1.54	0.16	0.96	0.15	15.67	12.28	0.28	0.35
	A5	0.07	0.09	0.15	0.37	1.66	0.54	3.05	0.68	3.31	0.74	1.71	0.29	1.69	0.31	21.99	14.66	0.24	0.73
008	B11	0.34	2.02	0.49	2.59	0.75	0.37	0.49	0.11	0.2	0.19	0.24	0.08	0.46	0.06	0.28	8.39	3.57	1.74
	B12	4.38	26.55	4.18	15.77	1.04	0.4	0.8	0.19	0.64	0.15	0.24	0.06	0.27	0.07	4.22	54.71	21.82	1.28
	B22	2.54	16.82	2.69	7.76	0.33	0.52	0.29	0.07	0.58	0.04	0.22	0.1	0.1	0.03	2.13	32.08	21.4	5.05
	B24	7.7	27.51	3	6.65	0.9	0.41	0.73	0.09	0.39	0.2	0.24	0.22	0.51	0.14	3.26	48.69	18.36	1.51
	B25	6.08	29.28	4.29	12	1.51	0.77	1.5	0.21	0.89	0.32	0.52	0.04	0.44	0.07	6.72	57.92	13.51	1.54
008	B31	1.5	8.81	1.24	2.88	0.93	0.31	0.27	0.07	0.4	0.21	0.23	0.16	0.36	0.04	2.81	17.41	8.99	1.47
	B32	1.49	8.49	1.19	2.68	0.17	0.42	0.32	0.11	0.82	0.25	0.44	0.09	0.7	0.09	7.72	17.26	5.13	5.36
边-核-边	B33	2.26	13.83	1.76	4.55	0.67	0.33	0.32	0.08	0.11	0.05	0.05	0.08	0.22	0.15	0.43	24.48	21.82	1.87
	B34	2.16	13.43	1.94	3.63	0.51	0.27	0.14	0.05	0.18	0.05	0.05	0.03	0.34	0.01	0.61	22.8	25.84	2.34
ZK131019-1	F1	0.23	4.14	1.19	6.86	3.22	0.82	3.89	0.54	3.67	0.66	2.31	0.22	1.65	0.19	20.69	29.57	1.25	0.7
	F2	0.29	3.49	1.14	7.34	1.96	0.54	2.1	0.33	2.44	0.44	0.84	0.11	0.87	0.08	11.91	21.98	2.04	0.81
边-核-边	F4	0.26	4.74	1.78	14.21	5.65	1.21	5.45	1.1	7.27	1.45	4.49	0.66	4.67	0.63	44.04	53.57	1.08	0.66
	F5	0.42	7.34	1.91	14.57	3.34	1.28	2.82	0.48	2.92	0.66	1.56	0.23	1.66	0.24	18.69	39.43	2.73	1.24
	F8	1.16	10.57	2.48	16.2	4.46	1.29	2.16	0.36	1.2	0.19	0.44	0.09	0.29	0.11	5.22	41.01	7.45	1.12
	F9	0.18	3.19	1.39	9.53	2.49	0.42	1.17	0.11	0.46	0.02	0.08	0.01	0.05	0.02	0.99	19.11	8.97	0.66
	F11	0.82	8.26	2.55	15.5	2.12	1.53	1.19	0.21	0.86	0.31	0.41	0.05	0.57	0.14	6.69	34.52	8.23	2.68
	F12	0.34	4.36	1.32	8.73	4.04	0.72	4.45	0.53	3.64	0.56	1.76	0.16	1.54	0.2	20.19	32.36	1.52	0.52
	F13	0.59	3.37	0.72	4.31	2.66	0.37	3.85	0.77	4.22	0.9	2.27	0.29	2.28	0.22	29.49	26.83	0.81	0.36
ZK79021-25	M2	3.49	9.03	0.89	6.81	2.47	0.59	7.97	1.88	14.19	3.58	16.35	3.92	39.21	7.57	125.7	117.97	0.25	0.37

2.2.2 成矿元素

石榴子石 LA-ICP-MS 微区原位成矿元素含量数据见表 3。结果显示, Cu、Mo、Pb 等金属元素在石榴子石中的含量较低, $w(\text{Cu})$ 为 n.d.~ 3.33×10^{-6} , $w(\text{Mo})$ 为 n.d.~ 1.33×10^{-6} , $w(\text{Pb})$ 为 n.d.~ 15.65×10^{-6} ; Sn 含量较高, 尤其是富 Fe 石榴子石, $w(\text{Sn})$ 为 40.28×10^{-6} ~ 23462.00×10^{-6} , 是地壳中 (2×10^{-6}) 的数十至数万倍, 尤其是环带发育的石榴子石 Sn 含量呈现由核部到边部降低的趋势 (图 7); Zn、In、W 在石榴子石中的分布不均匀, $w(\text{Zn})$ 变化范围为 2.54×10^{-6} ~ 559.83×10^{-6} ; $w(\text{In})$ 变化范围为 0.57×10^{-6} ~ 144.89×10^{-6} ; $w(\text{W})$ 变化范围为 n.d.~ 1189.15×10^{-6} 。

3 讨论

3.1 石榴子石的形成环境

前人研究表明, 钙铁榴石常形成于氧化环境, 而钙铝榴石形成于还原环境^[1, 6, 11]; Jamtveit 等^[12, 13]指出, 成矿流体温度、盐度的降低和氧逸度的升高能促使钙铁榴石的形成; 林文蔚等^[14]认为夕卡岩形成的氧逸度与酸度在总体上呈相反关系; 梁祥济^[15]研究了钙铝-钙铁系列石榴子石形成的物理化学条件, 得出 And 一般形成于 450~600 °C、pH=4.0~

11.0 的氧化-弱氧化环境, 而 Gro 一般形成于温度相对较高的弱氧化-弱还原环境。

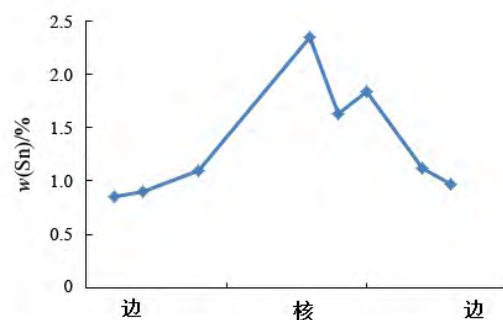


图 7 石榴子石不同部位 Sn 含量变化曲线 (样品 ZK131019)

Fig. 7. Sn contents in different parts of garnet from Dulong Sn-Zn deposit.

都龙矿区石榴子石电子探针数据表明, 其组成为 And 16.66%~92.36%、Gro 6.22%~81.02%、(Pyr+Spe+Alm) 0.87%~7.66%, 成分变化较大, 不仅揭示出该矿床夕卡岩是在一个不完全封闭的平衡条件下形成, 而且推测在其形成过程中, 流体的酸碱度和氧化-还原环境发生过较明显的变化。都龙矿区同一钻孔不同深度的石榴子石与隐伏花岗岩体的距离由近到远, 端元组分总体变化趋势表现为 Gro→And-Gro→Gro。结合野外露头显示的矿化分

表3 都龙锡锌多金属矿床石榴子石成矿元素含量 ($w_B/\%$)

Table 3. Representative ore-forming elements data for garnet from Dulong Sn-Zn deposit

样品号	点号	Cu	Zn	Mo	In	Sn	W	Pb
ZK43033-10	A1	n.d.	6.82	0.10	5.10	794.45	12.38	0.03
	A2	n.d.	4.34	n.d.	0.79	87.55	2.39	0.15
	A3	n.d.	3.74	n.d.	1.47	155.55	7.28	0.05
	A4	n.d.	5.18	n.d.	2.09	177.63	1.90	0.09
	A5	n.d.	7.45	n.d.	3.44	358.56	4.21	0.34
	A6	n.d.	7.43	n.d.	3.76	273.79	19.10	0.06
ZK43033-22	D3	n.d.	8.81	n.d.	24.68	997.86	11.10	n.d.
	D4	n.d.	10.99	n.d.	6.15	398.42	1.65	0.21
	D5	n.d.	10.35	n.d.	9.26	623.08	4.68	0.43
	D6	1.89	9.51	n.d.	6.29	383.92	1.42	0.24
	D7	3.33	30.24	n.d.	10.58	621.10	5.57	1.31
ZK43033-46	E11	1.46	319.74	n.d.	0.80	93.92	n.d.	2.60
	E12	n.d.	302.42	n.d.	1.22	142.94	n.d.	15.65
	E13	1.32	559.83	n.d.	2.04	168.69	0.46	2.52
	E14	n.d.	262.38	n.d.	1.30	117.03	n.d.	1.61
	E15	2.16	412.03	n.d.	0.57	70.31	n.d.	2.39
	E6	n.d.	261.71	n.d.	0.79	52.58	1.43	2.43
	E7	n.d.	478.94	n.d.	2.10	155.41	0.50	7.05
	E9	n.d.	32.26	n.d.	7.74	370.39	0.59	1.20
ZK79021-25	M2	0.57	100.24	n.d.	30.09	8880.43	n.d.	8.16
ZK131019-1	F1	2.16	73.46	n.d.	111.38	8506.19	2.70	8.56
	F2	n.d.	23.76	n.d.	120.59	9049.16	1.33	0.42
	F4	n.d.	14.44	n.d.	70.67	10942.65	0.68	n.d.
	F8	n.d.	22.12	n.d.	144.89	23462.24	49.72	0.15
	F9	0.12	11.91	n.d.	120.70	16284.12	49.56	0.19
	F11	0.16	7.86	n.d.	85.91	18449.22	5.43	0.10
	F12	n.d.	20.83	n.d.	105.56	11254.39	2.29	0.77
	F13	1.11	64.19	n.d.	80.63	9671.11	8.37	2.69
008	B11	n.d.	3.52	1.19	1.92	89.45	164.79	0.19
	B12	n.d.	9.75	1.33	2.06	145.22	716.32	0.16
	B21	1.00	11.24	0.47	2.70	213.32	789.33	0.05
	B22	n.d.	9.32	0.34	2.39	168.38	732.13	0.03
	B23	0.18	7.02	0.17	2.36	113.82	757.30	0.04
	B24	n.d.	12.27	0.70	2.65	157.84	1189.15	0.07
	B25	n.d.	4.69	0.68	2.07	132.28	1097.21	1.65
	B31	1.80	5.11	0.54	1.89	68.53	205.50	0.11
	B32	n.d.	2.54	0.25	1.93	63.04	236.65	0.16
	B33	0.91	2.86	0.40	0.91	40.28	321.47	0.16
	B34	n.d.	4.09	0.18	1.64	41.66	299.57	0.04

注: n.d. 未检出

带性, 初步推测成矿流体在运移过程中, 前期处于一个相对还原的酸性环境; 后期随着流体温度、盐度、pH 值降低, 氧逸度升高, And 组分含量增加, 流体逐渐处于一个相对碱性的氧化环境。

石榴子石中稀土元素对于示踪物源和矿物的形成过程具有很强的指示意义, 已成为近年来石榴子石研究的热点方向之一。自然界中, 石榴子石既具有 HREE 富集的“左倾”型配分模式^[16-17], 也有 LREE 富集的“右倾”型配分模式^[18-22]。Eu 异常包括正异常^[21,23]、负异常^[16-17,24]、无异常^[25]等 3 类。

都龙锡锌多金属矿床的石榴子石主要为钙铝-钙铁石榴子石系列, 且具有随与深部隐伏花岗岩体距离增加、石榴子石端元组分由钙铝榴石为主逐渐过渡到以钙铁榴石为主的趋势。早期富铝环境下, 石榴子石中 REE 分异趋势主要受晶体化学控制, 表现 Σ REE 较高(除 ZK43033-10), 富 HREE, 贫 LREE 的“左倾”配分模式。ZK43033-10 样品, 石榴子石也主要为钙铝榴石, 但 Σ REE 含量却较低 ($12.28 \times 10^{-6} \sim 14.66 \times 10^{-6}$), 这是由于该样品产于离岩体较远的位置, 石榴子石形成后, 受后期热液流体交代作用的影响, 晶格中部分 REE 置换析出, 但

稀土元素作为化学性质相似的一组元素, 仅使其 ΣREE 含量降低, 而未改变其配分趋势。在矿床形成后期, 随着 Al 减少、Fe 增加, 石榴子石端元组分以钙铁榴石为主, 其 REE 主要受外部因素的影响, 流体中 REE 通过吸附作用进入石榴子石, 使石榴子石表现为 ΣREE 含量较低、富 LREE、贫 HREE、主要为正 Eu 异常的“右倾”型配分模式, 这与日本岩浆热液成因的 Yoshiwara—Sannotake 夕卡岩型矿床石榴子石 REE 配分曲线特征非常相似, 并与老君山花岗岩体的稀土元素配分模式基本一致^[26]。

从上述稀土元素配分模式可以看出, 都龙锡锌多金属矿床形成主要与岩浆热液有关。夕卡岩形成早期, 富铝石榴子石稀土元素配分模式主要受晶体化学控制; 随着成矿热液化学成分逐渐由富铝向富铁演化, 富铁石榴子石的稀土元素配分模式主要受外部因素(如流体)的控制。而在夕卡岩形成的晚期-退化蚀变阶段, 大气降水、地层孔隙流体等外来流体加入到成矿热液中, 使早期形成的富铝石榴子石稀土元素总量发生改变, 而配分模式不变; 晚期形成的富铁石榴子石稀土元素配分模式稍有改变。

3.2 夕卡岩及矿床成因

都龙锡锌多金属矿床成因观点不一, 存在较大争议, 但广泛发育的夕卡岩却是一个客观存在的事实, 对其进行深入的解析是阐明矿床成因的关键环节。都龙矿区含矿夕卡岩与地层产状方向基本一致, 因而被称为“层状夕卡岩”, 并长期作为喷流沉积的重要证据之一^[26]。野外观察发现, 层状夕卡岩并非与围岩层理结构严格平行, 而是多沿薄层大理岩与片岩之间的层间滑脱面上分布, 不少地段可见夕卡岩切穿地层的现象。

石榴子石电子探针数据表明, 随与深部隐伏花岗岩体距离由近到远, 石榴子石主要端元组分表现为由 Gro→And→Gro 的规律性变化。稀土元素地球化学特征显示, 富铝石榴子石主要为 Eu 弱负异常的“左倾”REE 配分模式, 富铁石榴子石主要为 Eu 正异常的“右倾”REE 配分模式, 均指示与岩浆热液有关。上述地球化学特征表明, 早期夕卡岩阶段前期处于相对还原的酸性环境, 随后逐渐过渡到相对氧化的碱性环境。晚期退化蚀变阶段, 随着流体温度的进一步降低, 水解作用逐渐增强, 溶液中开始富集大量的 H_2S 、F 等挥发分物质, 石榴子石、辉石等早期夕卡岩矿物被阳起石、绿帘石、绿泥石、金云母等退化蚀变矿物交代。前人研究表明, 溶液中氧逸度的升高对绿帘石的形成极其重要^[27], 由此可以看出, 退化蚀变阶段的流体具有较高的氧逸度。

同时, 该阶段由于温度逐渐降低, 溶液中的铁, 除部分参加硅酸盐矿物外, 大量以磁铁矿形式出现, 而磁铁矿在高氧逸度的碱性条件下易于沉淀^[28], 都龙锡锌多金属矿床该阶段磁铁矿的形成也说明了该阶段处于氧逸度较高的碱性环境中。随着成岩-成矿作用的进行与演化, 岩浆熔-流体分离过程随之减弱, 加之大气降水的混入, 石英-硫化物阶段, 流体的温度、盐度、压力等降低, 使该阶段发生广泛的沸腾作用^[29], 挥发分从流体中分异出来, 致使黄铜矿、闪锌矿等金属硫化物发生沉淀。

因此, 所谓的“层状夕卡岩”应该是富含 SiO_2 的岩浆热液沿构造裂隙发生运移并与地层碳酸盐岩相互作用的结果。近期, 本课题组对都龙矿区方解石进行了研究, 方解石 C-O 同位素数据点基本落入幔源碳的范围内或其附近, 明显偏离海相碳酸盐岩的范围, 表明方解石的碳主要为岩浆来源^[30]; 王小娟等^[31]获得锡石 U-Pb 年龄为 72.4~96.6 Ma, 与燕山晚期老君山花岗岩成岩年龄基本一致; 此外, 都龙矿区单矿物 S 同位素组成峰值主要集中于 0‰~4‰狭窄区域, 具塔式效应^[30], 明显高于寒武系古海水硫同位素组成 15‰~35‰。上述证据均表明, 该矿床的形成与燕山晚期老君山花岗岩有关的岩浆热液具有十分密切的关系。

3.3 石榴子石成分与矿化的关系及其找矿意义

艾永富等^[28]指出夕卡岩矿床中石榴子石化学成分不仅可以反演流体运移过程中的物理化学环境, 还是指示矿化种属的重要标志。大多数研究者认为, 含矿夕卡岩若以钙铝榴石为主, 则指示可能存在 W、Mo、Sn 矿床; 若以钙铁榴石为主, 则指示可能存在铁矿床或多金属矿床^[32]。

前人研究表明, Sn^{4+} 与 Fe^{3+} 离子半径相近, 且比 Fe^{3+} 更稳定, 在含锡夕卡岩形成过程中, 锡可以通过类质同象替换 Fe^{3+} 进入石榴子石中^[17,33]。赖来仁^[33]通过对夕卡岩锡矿石中锡的赋存状态的研究, 认为石榴子石中 Al_2O_3 与 Sn 为负相关关系, Fe_2O_3 与 Sn 呈正相关关系, Sn 趋于赋存于富 Fe 的石榴子石中, 这与都龙矿区石榴子石中 Sn 的赋存情况类似。国外也有许多关于含锡钙铁榴石的报道, 如 Saksela (1951) 报道了 $w(\text{SnO}_2)$ 达 1.44% 的钙铁榴石, Dadak 和 Navak (1995) 报道了 $w(\text{SnO}_2)$ 为 1.07% 的钙铁榴石。

夕卡岩形成过程中, 锡不仅能够通过类质同象赋存于石榴子石中, 同时在退变质阶段的透闪石、阳起石、绿帘石及氧化物阶段的磁铁矿等矿物中均有发现^[33-34]。该矿床电子探针数据显示, 退变质阶

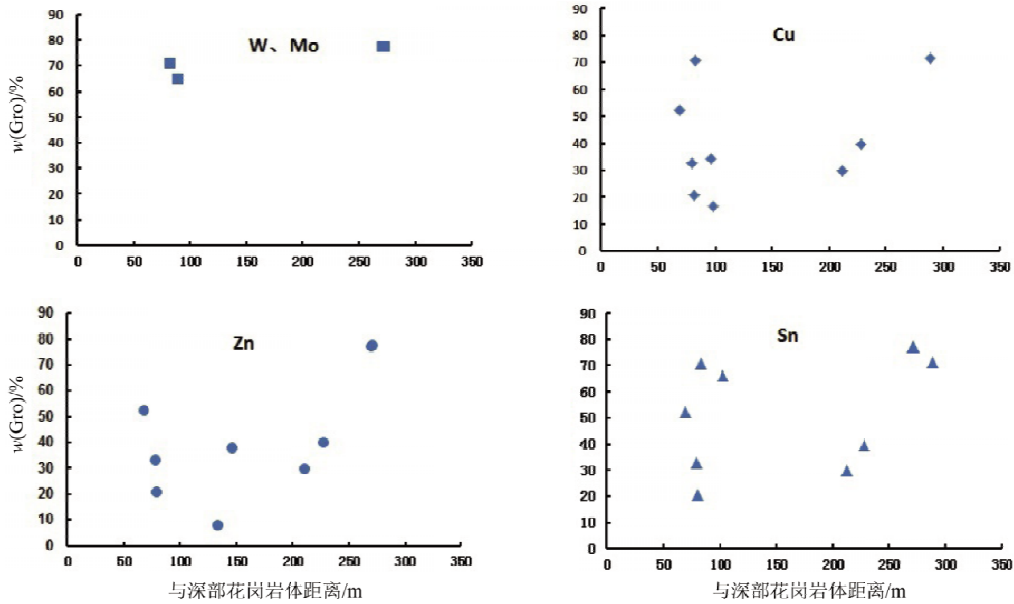


图8 石榴子石 Gro 组分及相关矿化与隐伏花岗岩距离的协变关系

Fig. 8. Relations of Gro contents in garnet with major mineralization elements and distance from hidden Granites.

段形成的绿帘石 $w(\text{SnO}_2)$ 可达 0.477%。由于锡的溶解度取决于在不同情况下形成的水络合物的种类以及浓度^[35], 锡-氟络合物被许多研究者认为是重要的锡运移方式, 与夕卡岩成矿温度可达 300~350 °C 以上, 温度下降及成矿溶液的稀释则导致络合物的分解及锡石沉淀^[36-38]。因此, 我们认为在都龙锡锌多金属矿床形成的早期, 石榴子石通过类质同象替换, 固定了流体中的大量 Sn, 继而在温度较低的退化蚀变阶段, 释放出 Sn 元素并沉淀成矿。环带结构发育的石榴子石, 其边部 Sn 含量明显低于核部 Sn 含量也证实了这一认识。锡主要通过替换 Fe^{3+} 进入硅酸盐, 而 Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mn^{2+} 都与 Sn^{4+} 具有近似的离子半径可而与锡发生类质同象替换^[39]。都龙矿区一些石榴子石测点具有较高的 W 含量, 特别是样品 008 (富 Fe 石榴子石), 可能钨是与锡发生类质同象替换的结果。

石榴子石作为矿床重要的夕卡岩矿物, 其化学成分对于指导深部和外围找矿具有一定的指示意义。都龙锡锌矿床的石榴子石为钙铁榴石-钙铝榴石系列, 成分复杂、变化较大。对石榴子石端元组分及其对应的金属矿化种类进行统计, 结果表明与 W、Mo 矿化有关的石榴子石以 Gro 为主、 $w(\text{Gro})$ 变化范围为 64.9%~77.34%, 在距隐伏花岗岩体分别为 82.7 m、90 m 及 271 m 处有发现; 与 Zn 矿化有关的石榴子石, $w(\text{Gro})$ 变化为 7.92%~77.34%, 成分变化较大, 分布在距隐伏花岗岩体 50~300 m 之间; 与 Sn 矿化有关的石榴子石, $w(\text{Gro})$ 为

20.64%~77.34%, 分布在距隐伏花岗岩体 50~300 m 之间; 与 Cu 矿化有关的石榴子石成分变化较大, $w(\text{Gro})$ 为 16.52%~71.46%, 分布在距隐伏花岗岩体 50~300 m 之间 (图 8)。

根据上述研究, 提出如下深部及外围找矿方向: 该矿床的成矿作用主要与燕山晚期岩浆热液活动有关, 所以找矿须围绕花岗岩体及其接触带展开; 根据石榴子石成分与之相关的矿化在垂向上的变化规律, 指示与 Sn、W、Mo 矿化有关的石榴子石主要为钙铝榴石, 矿化主要分布在距隐伏花岗岩体距离为 0~300 m 之间, 即该空间范围是找寻钨、锡、钼矿化的有利地段。

4 结论

(1) 都龙锡锌多金属矿床含矿夕卡岩的石榴子石, 主要为钙铁石榴子石-钙铝石榴子石系列, 主量元素呈现钙含量较高, 铁、铝含量变化范围较大, 且铁与铝呈现此消彼长的特征。富铝石榴子石形成于还原环境, 稀土元素受晶体化学性质控制而主要呈 Eu 弱负异常的“左倾”型配分模式; 富铁石榴子石形成与氧化环境, 稀土元素受流体成分控制而主要呈 Eu 正异常的“右倾”型配分模式。

(2) 含矿层状夕卡岩及相关矿化, 主要与燕山晚期岩浆热液作用有关。找矿须围绕花岗岩体及其接触带展开, 根据石榴子石成分与之相关的矿化在垂向上的变化规律, 指示距隐伏花岗岩体 0~300 m 的外接触带是找寻钨、锡、钼矿化的有利地段。

参 考 文 献:

- [1] Einaudi M T, Meinert L D, New Berry R J. Skarn deposits [J]. *Economic Geology*, 1981, 75th Anniversary Volume: 317-391.
- [2] 翟裕生. 夕卡岩矿床研究的若干问题[J]. *地质科技情报*, 1983, (1): 46-54.
- [3] 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 李大新. 中国夕卡岩矿床基本地质特征[J]. *中国地质科学院院报*, 1986, (3): 59-87.
- [4] Meinert L D. Skarn and skarn deposits [J]. *Geoscience Canada*, 1992, 19: 145-162
- [5] Meinert L D. Igneous petrogenesis and skarn deposits [J]. *Geol Assoc Canada Spec*, 1993, 40: 569- 583.
- [6] Misra K C. *Understanding Mineral Deposits* [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000: 414- 449.
- [7] 姚磊, 谢桂青, 张承帅等. 鄂东南矿集区程潮大型夕卡岩铁矿的矿物学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 2012, 28(01): 133-146.
- [8] 郑伟, 陈懋弘, 赵海杰等. 广东省天堂铜铅锌多金属矿床夕卡岩矿物学特征及其地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(1): 23-40.
- [9] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal Standard [J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1/2): 34-43.
- [10] Liu Y S, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q, Wang D B. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons of mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51(1/2): 537-571.
- [11] Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, et al. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China [J]. *Econ Geol*, 2003, 98: 955-974.
- [12] 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.
- [13] Jamtveit B, Ragnarsdottir K V, Wood B J. On the origin of zoned grossular-andradite garnets in hydrothermal systems [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, 7(6): 1399-1410.
- [14] 林文蔚, 赵一鸣, 蒋崇俊. 夕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*, 1990, 9(3): 195-207.
- [15] 梁祥济. 钙铝-钙铁系列石榴子石的特征及其交代机理[J]. *岩石矿物学杂志*, 1994, 13(4): 342-352.
- [16] Chen J, Halls C, Stanley C J. Rare earth element contents and patterns in major skarn minerals from Shizhuyuan W, Sn, Bi and Mo deposit, South China [J]. *Geochemical Journal*, 1992, 26: 147-158.
- [17] 姚远, 陈骏, 陆建军, 张荣清, 赵令浩. 华南三类含钨锡夕卡岩中石榴子石的成分、微量元素及红外光谱[J]. *矿物学报*, 2013, 33(3): 315-328.
- [18] 赵斌, 赵劲松, 刘海臣, 等. 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.
- [19] 王莉娟, 王京彬, 王玉往, 岛崎英彦, 等. 内蒙黄岗梁夕卡岩型铁锡矿床稀土元素地球化学[J]. *岩石学报*, 2002, 18(4): 575-584.
- [20] 杨富全, 毛景文, 徐林刚, 张岩, 刘锋, 黄成林, 周刚, 刘国仁, 代军治. 新疆蒙库铁矿床稀土元素地球化学及对铁成矿作用的指示[J]. *岩石学报*, 2007, 23(10): 2443-2456.
- [21] 任涛, 钟宏, 张兴春, 朱维光. 浪都夕卡岩型铜矿床中石榴子石稀土元素地球化学研究[J]. *地学前缘*, 2010, 17(2): 348-358.
- [22] 张承帅, 李莉, 张长青. 福建马坑夕卡岩型铁(钨)矿床稀土元素地球化学及地质意义[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(01): 145-156.
- [23] 肖成东, 刘学武. 东蒙地区夕卡岩石榴子石稀土元素地球化学及其成因[J]. *中国地质*, 2002, 29(3): 311-316.
- [24] Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, Long J, Williams C T. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn and Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system [J]. *Journal of Petrology*, 2004, 45: 457-484.
- [25] Schwandt C S, Cygan R T, Westrich H R. Ca self-diffusion in grossular garnet [J]. *American Mineralogist*, 1996, 81: 448-451.
- [26] 刘玉平, 李朝阳, 李家军. 都龙矿床含矿层状夕卡岩成因的地质地球化学证据[J]. *矿物学报*, 2000, 20(4): 378-384.
- [27] Berman R G, Brown T H, Greenwood H J. An internally consistent thermodynamic data base for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-TiO₂-H₂O-CO₂[Z]. *Atomic Energy of Canada Technical Report*, 1985, TR-337: 62.
- [28] 艾永富, 金玲年. 石榴子石成分与矿化关系的初步研究[J]. *北京大学学报*, 1981, 9(1): 89-90.
- [29] 鲍谈. 云南都龙夕卡岩型锡钨多金属矿床成矿流体及成矿机制研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2014.
- [30] 何芳. 云南都龙锡钨多金属矿床成矿物质来源研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2014.
- [31] 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 鲍谈, 叶霖, 张乾. 都龙锡钨多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义[J]. *岩石学报*, 2014, 30(3): 867-876.
- [32] 王奎仁. *地球与宇宙成因矿物学*[M]. 安徽教育出版社, 1989, 145-173.
- [33] 赖来仁, 李艺. 夕卡岩锡矿中锡的赋存状态与锡物相[J]. *矿产与地质*, 1999, 13(70): 86-90.
- [34] 陈湘立, 金艳辉. 湘南地区内生锡矿床锡的赋存状态[J]. *地质与勘探*, 2003, 39(4): 46-49.
- [35] Jackson K J, Helgeson H C. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin. 2. Interpretation of phase-relations in the southeast asian tin belt [J]. *Economic Geology*, 1985, 80(5): 1365-1378.
- [36] Barsukov V L, Sushchevskaya T M. On the composition evolution of hydrothermal solutions in the process of the formation of the tin ore deposits [J]. *Geokhimiya*, 1973, 4: 491-503.
- [37] Wilson G A, Eugster H P, Neiva A M R, Cotel J M, Neiva S Y, Wang, Chang C K. Tin-tungsten deposition in silicate and carbonate rocks; a comparison of a Portuguese with a Chinese deposit [J]. *Mineralogical Association of Canada*, 1983, 8: A74.
- [38] 刘玉山, 陈淑卿. 锡石在热液过程中的运移形式[J]. *中国地质科学院矿床地质研究所所刊*, 1986: 97-98.
- [39] Shannon R D, Prewitt C T. Revised Values of effective ionic radii [J]. *Acta Crystallographica (Section B)*, 1970, B26: 1046-1048.