

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.347>



榍石 U-Pb 年代学与微量元素对山西刁泉 斑岩-矽卡岩多金属矿床成矿的指示

邓晓睿^{1,2}, 邓晓东^{1,3*}, 张立中^{3,4}, 高稳胜^{1,3}, 李玉祥¹, 杨和平⁵, 李增波⁵

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430078
2. 中国石油塔里木油田分公司, 新疆库尔勒 841000
3. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074
4. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建厦门 364200
5. 山西省刁泉银铜矿业有限公司, 山西大同 034400

摘要: 山西刁泉矿床是五台山-恒山矿集区内最为典型的斑岩-矽卡岩型多金属矿床, 然而人们对该矿床斑岩和矽卡岩型矿化之间的成因联系及其成矿流体演化的认识还存在较大的争论. 利用 LA-ICPMS 原位微区分析技术开展了对花岗斑岩和含矿矽卡岩中榍石的 U-Pb 同位素和微量元素分析, 并测定了矿区侵入岩中锆石的 U-Pb 年龄. 黑云母石英二长岩和花岗斑岩的锆石 U-Pb 定年结果表明其侵位时间分别为 137.3 ± 1.2 Ma 和 133.5 ± 2.0 Ma, 其中花岗斑岩的年龄与热液榍石的 U-Pb 年龄 (133.6 ± 2.2 Ma 和 132.8 ± 2.5 Ma) 在误差范围内完全一致, 表明花岗斑岩与矽卡岩型铜银矿化关系密切. 榍石中 Sn 元素的含量变化表明刁泉铜银多金属矿床成矿过程中氧逸度经历了一个升高的过程, 然后又逐渐下降.

关键词: 热液榍石; 斑岩-矽卡岩型; U-Pb 定年; 刁泉多金属矿床; 地球化学; 岩石学.

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2023)09-3327-15

收稿日期: 2022-03-23

U-Pb Geochronology and Trace Element Analysis of Titanite from the Diaoquan Porphyry-Skarn Polymetallic Deposit, North China: Implication for Cu-Ag-Mo Mineralization

Deng Xiaorui^{1,2}, Deng Xiaodong^{1,3*}, Zhang Lizhong^{3,4}, Gao Wensheng^{1,3}, Li Yuxiang¹, Yang Heping⁵, Li Zengbo⁵

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China
2. PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China
3. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
4. Zijin Mining Group Co., Ltd., Xiamen 364200, China
5. Shanxi Diaoquan Silver Copper Mining Co., Ltd., Datong 034400, China

Abstract: The Diaoquan deposit is a typical porphyry-skarn polymetallic deposit in the Wutaishan-Hengshan metallogenic district, North China. However, the relationship between porphyry and skarn mineralization processes have been the subject of intense

基金项目: 国家重点研发计划项目(No. 2016YFC0600104); 紫金矿业集团股份有限公司集团项目(No. 2021026037).

作者简介: 邓晓睿(1994-), 男, 硕士, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究. ORCID: 0000-0002-0736-8460. E-mail: dengxiaorui@cug.edu.cn

* **通讯作者:** 邓晓东, ORCID: 0000-0002-3724-432X. E-mail: dengxiaodong@cug.edu.cn

引用格式: 邓晓睿, 邓晓东, 张立中, 高稳胜, 李玉祥, 杨和平, 李增波, 2023. 榍石 U-Pb 年代学与微量元素对山西刁泉斑岩-矽卡岩多金属矿床成矿的指示. 地球科学, 48(9): 3327-3341.

Citation: Deng Xiaorui, Deng Xiaodong, Zhang Lizhong, Gao Wensheng, Li Yuxiang, Yang Heping, Li Zengbo, 2023. U-Pb Geochronology and Trace Element Analysis of Titanite from the Diaoquan Porphyry-Skarn Polymetallic Deposit, North China: Implication for Cu-Ag-Mo Mineralization. *Earth Science*, 48(9): 3327-3341.

debate. In this paper, in-situ laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) has been applied to U-Pb isotope and trace elements analysis of the zircon and titanite from granitic porphyry, biotite-quartz monzonite, and mineralized skarn. Zircons from biotite-quartz monzonite and granitic porphyry have weighted mean U-Pb ages of 137.3 ± 1.2 Ma and 133.5 ± 2.0 Ma, respectively. The age of granitic porphyry is consistent with the hydrothermal titanite U-Pb ages (133.6 ± 2.2 Ma and 132.8 ± 2.5 Ma) of the mineralized skarn, suggesting the Cu-Ag skarn mineralization at the Diaquan deposit was caused by coeval magmatism that related to the emplacement of granitic porphyry. The variation of Sn contents in titanite from the Diaquan deposit suggest the oxygen fugacity of hydrothermal mineralization fluids significantly increase at prograde skarn stage, and then slightly decreased at retrograde skarn stage.

Key words: hydrothermal titanite; porphyry-skarn mineralization; U-Pb dating; Diaquan polymetallic deposit; geochemistry; petrology.

斑岩-矽卡岩型多金属矿床成岩-成矿年龄的精确限定对理解岩浆-热液成矿作用过程和弄清矿床成因具有重要意义。榍石是斑岩-矽卡岩热液成矿系统中常见的一种副矿物(Frost *et al.*, 2000), 且具有较高的铀含量(可达 100×10^{-6})和封闭温度(>700 °C; Frost *et al.*, 2000), 因而被广泛用于精确限定岩浆-热液演化历史(Corfu and Grunsky, 1987; Xiao *et al.*, 2020; 苳笙任等, 2022; 李志丹等, 2022)。例如, Smith *et al.* (2009)对瑞典 Kiruna 地区 IOCG 矿床中的热液榍石进行了 U-Pb 定年, 获得早期铁矿化年龄为 1 903 Ma, 晚期硫化物矿化年龄为 1 862 Ma, 与同一矿床的辉钼矿 Re-Os 年龄完全一致。国内学者 Li *et al.* (2010)对长江中下游鄂东南地区铜绿山矽卡岩铁铜矿床内闪长岩、钠长斑岩、矽卡岩中的榍石成功开展了原位 U-Pb 定年和微量元素分析, 结果证实了该矿床存在两期岩浆和热液成矿事件。随后, 国内外学者对热液榍石的原位 U-Pb 定年开展了广泛的应用, 成功实现了对大冶程潮矽卡岩铁矿(Hu *et al.*, 2017)和阮家湾矽卡岩钨矿(Deng *et al.*, 2015)、铜陵铜官山斑岩-矽卡岩铜金矿(Xiao *et al.*, 2020)、蒙古 Oyu Tolgoi 斑岩铜金矿(Hart-Madigan *et al.*, 2020)、秘鲁 Corocchohuayco 斑岩-矽卡岩铜矿(Chelle-Michou *et al.*, 2015)等矿床成矿时间的精确限定。以上研究成果不仅为斑岩-矽卡岩成矿过程中岩浆和热液的演化提供了直接的年代学信息, 而且有助于弄清矿床成因和建立成矿模式。

榍石中的 Ca 和 Ti 可以被稀土和部分高场强元素替代, 这些替代元素的含量常受控于榍石形成过程中流体的物理化学条件(Higgins and Ribbe, 1976)。榍石的 Eu 和 Ce 异常可以较好地指示成岩-成矿过程中的氧化-还原条件情况(Horie *et al.*, 2008; Che *et al.*, 2013)。在 Zr 饱和的条件下, 榍石

中的 Zr 被广泛用来指示其形成过程中温度和压力变化(Hayden *et al.*, 2008)。值得注意的是, 榍石常具有多阶段生长的特征, 可以有效地记录岩浆-热液流体演化的完整过程(Frost *et al.*, 2000; Aleinikoff *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2017)。因此, 开展对不同成因榍石的岩石学、元素地球化学、同位素年代学的研究不仅可以准确地厘定成岩-成矿时间序列, 还可以为热液流体的演化提供重要信息。

山西五台山-恒山多金属矿集区分布有大量的斑岩-矽卡岩型多金属矿床, 其中刁泉矿床是该区最典型的多金属矿床。该矿床内燕山期岩浆活动频繁, 以酸性侵入岩和次火山岩为主(牛翠祎等, 2013)。前人对矿区内黑云母石英二长岩和花岗斑岩中锆石 U-Pb 定年结果表明岩浆岩的侵位时间在 167~131 Ma 之间, 而斑岩钼矿体中辉钼矿 Re-Os 定年表明钼矿化时间为 132.0 ± 0.9 Ma(牛翠祎等, 2013)。但由于缺乏对矽卡岩型铜银矿化时间的精确限定, 导致人们对矽卡岩与斑岩型两种类型矿化之间成因联系存在较大的争论。本文选取刁泉矿区内岩浆岩及含矿矽卡岩为研究对象, 对花岗斑岩和矽卡岩中的榍石开展了系统的主微量元素和 U-Pb 同位素分析, 同时结合矿区黑云母石英二长岩、花岗斑岩的锆石 U-Pb 同位素定年结果, 精确限定了刁泉矽卡岩-斑岩多金属矿化的时间, 并进一步探讨该矿床成矿过程中热液流体的氧逸度变化规律。

1 地质背景

五台山-恒山多金属矿集区位于华北克拉通中部造山带的北部(图 1a), 是华北地块北缘多金属成矿带的重要组成部分(谢燕霄, 2014)。区内发育大量矽卡岩-斑岩型及其相关的多金属矿床, 其中以义兴寨金矿床和刁泉多金属矿床最为典型(葛良

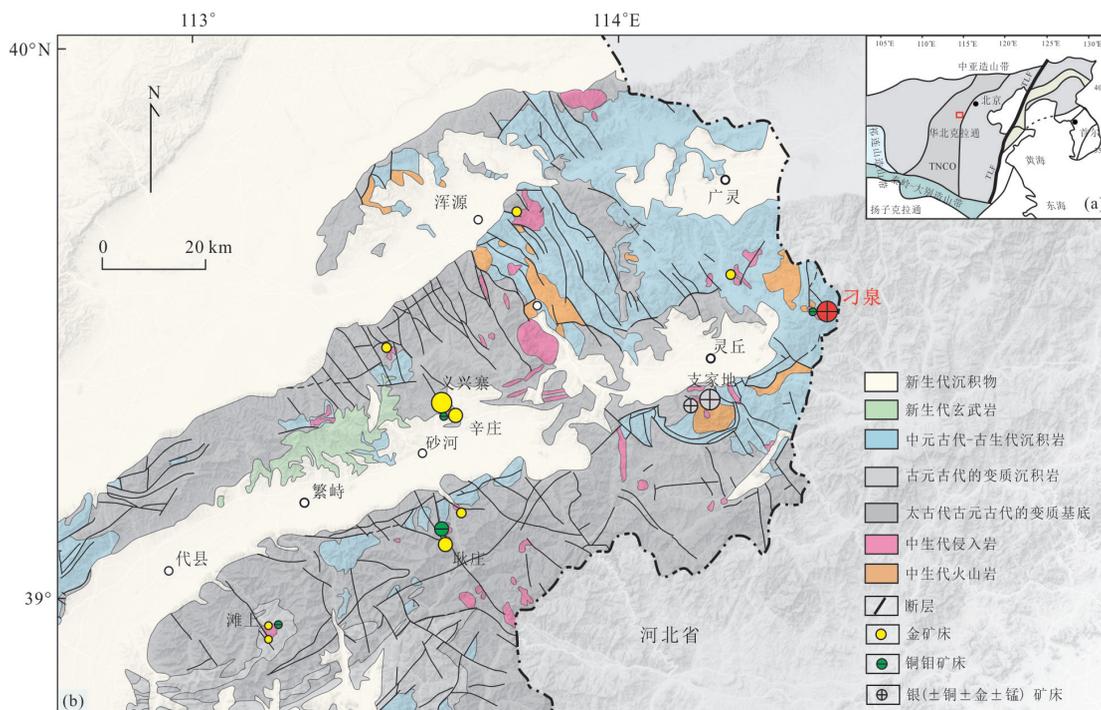


图 1 华北克拉通构造概要图(a);五台山-恒山地区地质图(b)

Fig.1 A sketch map showing tectonic divisions of the North China Craton (a); geological map of the Wutaishan-Hengshan region (b)

a. 据 Zhao *et al.* (2005) 修改; b. 据山西省地质矿产局(1989) 修改

胜等, 2012; 张立中等, 2020). 区域主要出露有太古代变质基底, 岩性主要为斜长角闪岩、片麻岩、绿泥片岩、磁铁角闪岩、磁铁石英岩、麻粒岩等; 盖层主要为古生代碳酸盐岩地层和中生代陆相火山-沉积岩建造(周绍芝, 1999). 五台山-恒山多金属矿集区内岩浆活动频繁, 主要以太古代-元古代及中生代岩浆为主, 其中晚中生代白垩纪的岩浆活动最为强烈, 且发育一系列与之相关的多金属矿床(葛良胜等, 2012; Zhang *et al.*, 2015). 早白垩纪侵入岩主要以中性-酸性岩为主, 由北向南主要有岔口复式岩体、义兴寨石英斑岩、庄旺复式岩体、太那水花岗闪长斑岩体、刁泉复式岩体、小彦-枪头岭花岗斑岩体、太白维山石英斑岩体, 其次为庄旺、茶房子、刘家沟等碱性岩体(李景春, 2006). 区域岩浆活动与断裂构造密切相关, 主要表现为北东和北西向两组断裂控制着区内岩浆岩和多金属矿床的空间分布(李兆龙和张连营, 1999).

刁泉多金属矿床位于山西省大同市灵丘县刁泉村, 大地构造属于五台山-恒山隆起带之间的山西裂谷带边缘(图 1b). 矿区地层由西到东主要出露有侏罗系火山岩、奥陶系和寒武系大理岩、第四系河流沉积物和黄土. 刁泉复式岩体整体呈同心环状分布, 直径 900 m, 面积约为 0.7 km², 且伴随多期次

岩脉的侵入(图 2; 周利霞和唐耀林, 1997). 矿区岩体主要有黑云母石英二长岩、花岗斑岩、石英斑岩, 也发育辉长岩、闪长玢岩、煌斑岩等岩脉. 黑云母二长岩最早侵位, 其周围未见明显的矽卡岩化(图 3a), 且被后期含矿矽卡岩和花岗斑岩穿切(图 3b). 花岗斑岩是刁泉杂岩的主体, 与大理岩接触时发生显著的角岩化和矽卡岩化(图 3b, 3c). 石英斑岩出露较少, 主要呈岩株状分布于花岗斑岩的中心, 其锆石 U-Pb 年龄为 129.5 ± 2.2 Ma(谢燕霄, 2014).

刁泉矿床主要有矽卡岩型铜银矿体和斑岩型铜矿体(图 2 和图 3). 矽卡岩型铜银矿体主要围绕花岗斑岩呈环形分布. 矿体主要呈脉状、透镜状、板状, 完全受控于接触带形态的变化(图 2b), 厚度最大 42.8 m, 平均 7~8 m, 其中 25 号矿体的铜银储量占整个矿床的 86%. 该类矿体矽卡岩蚀变尤为发育, 其中干矽卡岩阶段的矿物主要有透辉石、石榴石; 湿矽卡岩阶段的矿物主要为绿帘石、阳起石、绿泥石、方解石等(附表 1). 金属矿物主要有黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、白钨矿、黑钨矿、黄铁矿、方铅矿和闪锌矿. 斑岩型铜矿体主要呈脉状或浸染状分布于花岗斑岩和黑云母石英二长岩中(图 2b), 由上到下铜矿体逐渐变多. 与斑岩铜矿化相关的蚀变主要发育钾化、石英-绢云母化、绿泥石化、硅化等蚀变, 金属矿物主要有辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物.

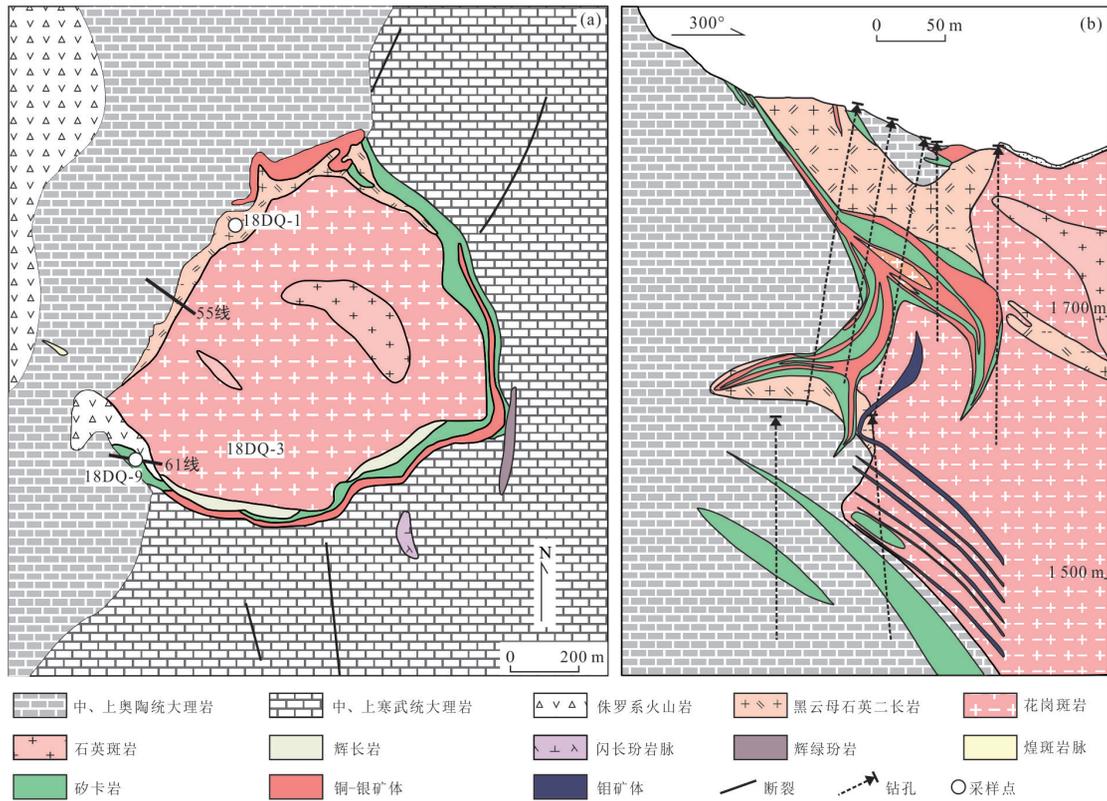


图2 刁泉银铜矿区地质略图(a);55号线矿体剖面图(b)

Fig.2 Geological map of the Diaquan Cu-Ag deposit (a); typical cross-section of Line 55 (b)

a. 据周利霞和唐耀林(1997)修改; b. 据刁泉矿业公司内部资料修改

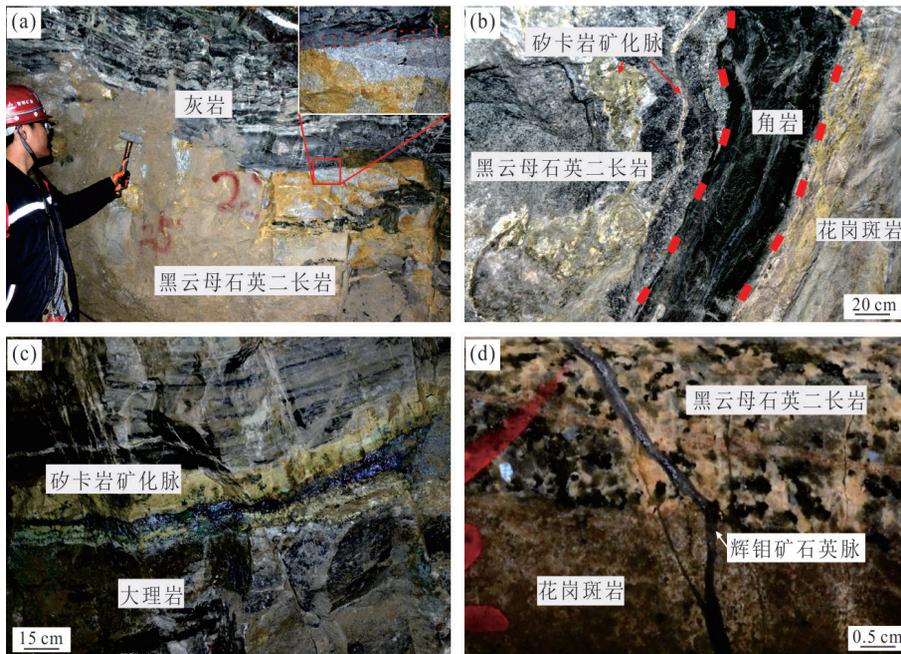


图3 岩浆岩与矽卡岩和斑岩矿化的野外接触关系

Fig. 3 Photographs of the field relationship between intrusion rocks and skarn-porphyry mineralization

a. 黑云母石英二长岩与围岩的接触带未发生矽卡岩化; b. 花岗斑岩与奥陶系的接触带发育角岩化和矽卡岩化; c. 矽卡岩型铜银矿产于奥陶系灰岩的层间裂隙; d. 后期辉钨矿-石英脉穿插黑云母石英二长岩与花岗斑岩

2 样品及分析方法

花岗斑岩(18DQ-3)和黑云母石英二长岩(18DQ-1)样品采集于矿区地表,而矽卡岩样品(18DQ-9)采自矿区61号线的1690中段(图2a)。花岗斑岩样品(18DQ-3)呈浅灰色,斑状结构,斑晶主要为钾长石、斜长石和石英,约占15%。基质由石英、斜长石、钾长石等组成,约占85%。副矿物主要有磁铁矿、锆石、榴石、磷灰石等。黑云母石英二长岩样品(18DQ-1)呈灰白色,花岗结构,主要矿物为钾长石、斜长石、石英、黑云母和角闪石。副矿物主要有磁铁矿、锆石、榴石和磷灰石。矽卡岩样品(18DQ-9)呈灰绿色,主要矿物有透辉石、石榴石,且叠加湿矽卡岩阶段的绿泥石、方解石等矿物。首先,将以上采集的样品切割并磨制为0.1 mm厚的光薄片,在透-反射光下观察榴石的结构及矿物共生组合,然后运用环境扫描电镜和电子探针对表面喷碳的光薄片分别开展背散射图像和元素含量分析。花岗斑岩和黑云母石英二长岩样品经粉碎后采用常规的重液和磁选进行重矿物分离,然后在双目镜下挑选自形的锆石颗粒沾在环氧树脂上制靶,再进行透-反射光和阴极发光(CL)观察。

榴石的主量元素含量分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家实验室(GPMR)采用JXA-8230电子探针完成。分析测试条件为:20 kV加速电压,20 nA电流,5 μm 束斑直径。标样为透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Ca, Mg);钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Na, Al, Si);透长石 KAlSi_3O_8 (K);石榴石 $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ (Fe);蔷薇辉石 MnSiO_3 (Mn);金红石 TiO_2 (Ti);锡石 SnO_2 (Sn);氧化铬 Cr_2O_3 (Cr);金属V(V);含氟磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (F)。获得的数据采用ZAF校正,所有分析元素检测限低于0.01%。

榴石的U-Pb同位素和微量元素分析在GPMR实验室利用配备有GeoLas 2005激光剥蚀系统的Agilent 7500a ICP-MS仪器完成。激光剥蚀的条件为:32 μm 束斑、8 Hz频率、8 J/cm^2 能量密度。激光剥蚀过程采用氦气作为载气,氩气作为补充气,在进入ICP之前通过T型连接器混合两者。氮气加入至等离子体的中心气流来降低检测限并提高精度(Hu *et al.*, 2008)。每次分析测试时间包括20~30 s背景和50 s样品数据采集。榴石的U-Pb同位素分析采用榴石BLS-1作为外标进行同位素分馏校正,微量元素采用玻璃标准物

质NIST610作为外标和电子探针分析的Si含量作为内标进行元素含量校正。U-Pb同位素和微量元素数据采用ICPMSDataCal软件进行数据的离线处理和误差传递计算(Liu *et al.*, 2010)。

榴石U-Pb同位素分析在武汉上谱分析科技有限公司完成,详细的分析方法见Zong *et al.*(2017)。本次分析采用的ICP-MS仪器型号为Agilent 7700e,配备由COMPexPro 102 ArF 193 nm准分子激光器和MicroLas光学系统组成的GeolasPro激光剥蚀系统。激光剥蚀条件为:32 μm 束斑、6 Hz频率、8 J/cm^2 能量密度。U-Pb同位素定年和微量元素含量处理采用锆石标准91500、GJ-1和硅酸盐玻璃NIST610作为外标,Si含量作为内标对锆石样品的元素进行分馏校正。每次分析测试时间包括20~30 s背景值和50 s数据采集。获得的数据采用ICPMSDataCal进行离线处理(Liu *et al.*, 2010)。U-Pb同位素谱和图和Tera-Wasserburg图的绘制采用Isoplot/Ex_ver3(Ludwig, 2003),报道数据的误差均为 2σ 。

3 结果

3.1 榴石的岩相学特征

花岗斑岩样品(18DQ-3)中榴石呈自形-半自形,大小40~400 μm ,主要与钾长石、斜长石等斑晶矿物共生(图4a),背散射图像显示具有均匀的化学成分特征(图4b)。矽卡岩样品(18DQ-9)中的榴石呈自形-半自形,粒径100~700 μm ,常与石榴石、透辉石、方解石、硫化物等矿物共生(图4c~4e)。榴石中发育大量的气液两相流体包裹体(图4f)。榴石根据矿物共生组合和榴石的结构分为两种类型:Type 1榴石常与石榴石和透辉石等干矽卡岩矿物共生,且包裹石榴石、磷灰石等热液矿物(图4c, 5a, 5b)。该类型榴石的背散射图像显示核部较暗(Type 1a)和边部较亮(Type 1b)的环带结构。Type 2榴石通常与方解石和绿泥石等湿矽卡岩矿物共生,背散射图像显示该类榴石由早期较亮的榴石(Type 2a)和后期热液叠加改造的暗色榴石(Type 2b)组成,且边部可见增生(图4d, 5c, 5d)。

3.2 榴石地球化学特征

榴石的主-微量元素分析结果见附表2和3。花岗斑岩中榴石(18DQ-3)的 TiO_2 (35.00%~37.25%)含量较高, Al_2O_3 (1.34%~2.21%)和F(0.40%~0.68%)含量较低, Fe_2O_3 含量为1.05%~1.56%, SnO_2 的含量低于检出限。矽卡岩中榴石

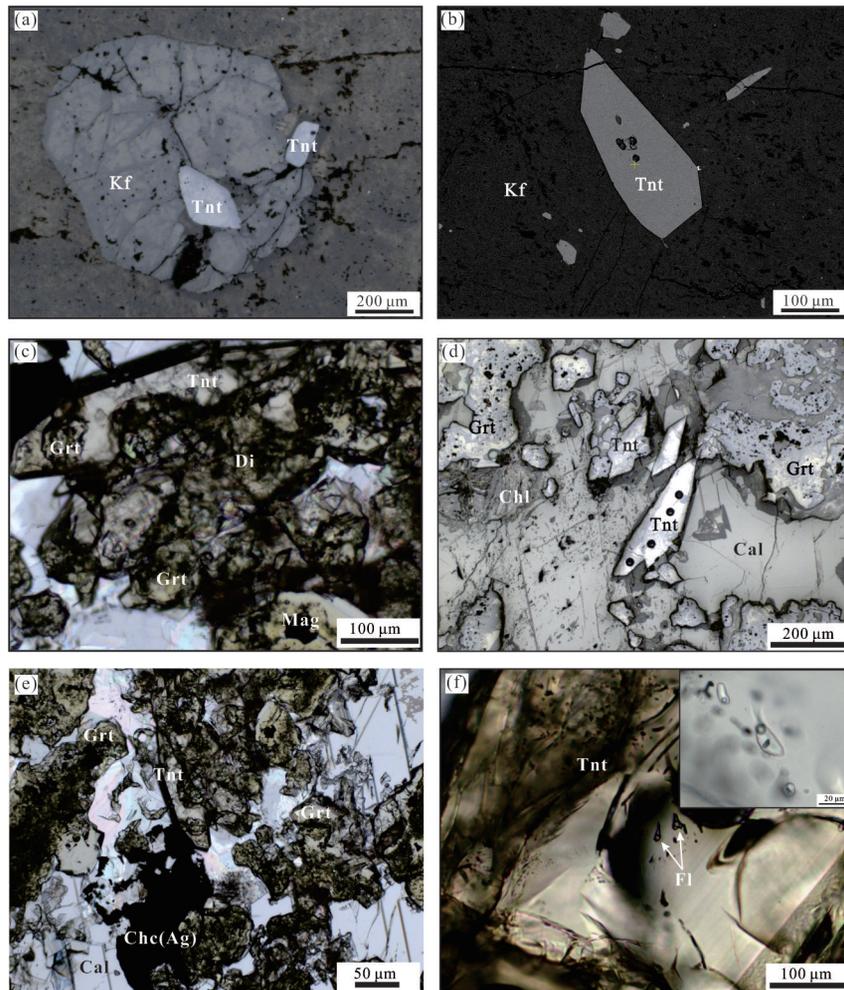


图 4 花岗斑岩和矽卡岩中榍石的矿物共生组合、结构和流体包裹体特征

Fig.4 Microphotographs showing the texture, mineral associations, fluid inclusions of titanite from granitic porphyry and skarn

a. 花岗斑岩中钾长石斑晶包裹榍石; b. 花岗斑岩中榍石背散射图像(BSE)显示具有均匀的化学成分特征; c. 矽卡岩中榍石与石榴石-透辉石共生; d. 湿矽卡岩阶段榍石-绿泥石-方解石充填于石榴石矽卡岩; e. 辉铜矿充填于石榴石、榍石, 与方解石共生; f. 矽卡岩中榍石发育气液两相流体包裹体; Cal. 方解石; Chc. 辉铜矿; Chl. 绿泥石; Di. 透辉石; Kf. 钾长石; Grt. 石榴石; Mag. 磁铁矿; Tnt. 榍石; Fl. 流体包裹体

(18DQ-9)的 SnO_2 (0.23%~7.92%)、 Al_2O_3 (1.32%~6.55%)、 F (0.42%~2.15%)含量较高, TiO_2 (28.52%~35.61%)含量较低, Fe_2O_3 含量为0.86%~1.86%(附表2;图6)。矽卡岩中的榍石具有典型的核边结构(图5), Type 1 榍石的边部亮色区域(Type 1b)相比于核部暗色区域(Type 1a)富 Sn(图 5b), 贫 Ca、Ti、F 等元素(图 6); Type 2 的核部亮色区域(Type 2a)相比于边部暗色区域(Type 2b)富 Sn(图 5d), 贫 Al、F、Ca 等元素(图 6)。花岗斑岩和矽卡岩中榍石的 TiO_2 含量和 $\text{SnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 含量具有很好的负相关性(图 6a), 表明 Sn、Al、Fe 和 V 元素主要替代榍石中的 Ti(图 6a)。榍石中 F 含量和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 具有很好的正相关关系(图 6f), 表明这三价元素在替代榍石中 Ti^{4+} 时主要是 F^- 替代 O^{2-}

来平衡矿物的价态, 即为 $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{V})^{3+} + (\text{OH}, \text{F})^- \Leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$ 的双替代机制(Higgins and Ribbe, 1976; Deer *et al.*, 1982)。

花岗斑岩中榍石的U、Th含量分别为 12.3×10^{-6} ~ 36.6×10^{-6} 和 42.3×10^{-6} ~ 118.0×10^{-6} , Th/U比值为3.22~4.69。榍石中Hf的含量为 24.3×10^{-6} ~ 228.0×10^{-6} , Lu/Hf比值为0.033~0.054(图7a)。榍石的Y、Nb、Ta含量分别为 478×10^{-6} ~ 1023×10^{-6} , 564×10^{-6} ~ 1957×10^{-6} , 35×10^{-6} ~ 119×10^{-6} , Y/Ho比值为25~29, Nb/Ta比值10~24(图7b)。REE含量为 3298×10^{-6} ~ 10686×10^{-6} , LREE/HREE比值为8.63~13.50(图7c)。榍石的球粒陨石标准化稀土配分曲线表现为轻稀土富集, 显著的Eu负异常(Eu^* : 0.33~0.67)和Ce正异常(Ce^* : 1.12~1.36)(附表3;图7d和图8)。

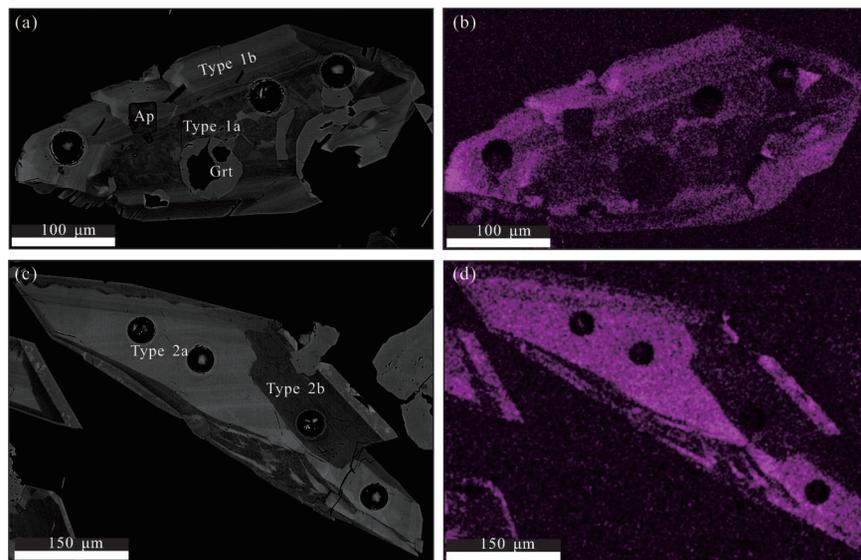


图 5 矽卡岩中两种类型榭石的背散射图(a, c)和锡元素分布(b, d)

Fig.5 BSE images (a, c) and Sn distribution maps (b, d) of the two type titanite in skarn

a. Type 1 榭石 BSE 图像显示核部 (Type 1a) 为较暗的榭石, 且包裹石榴石、磷灰石等热液矿物, 而边部 (Type 1b) 较为明亮, 且具有环带结构; b. Type 1 榭石的锡元素分布图; c. Type 2 榭石 BSE 图像显示核部 (Type 2a) 较为明亮, 边部 (Type 2b) 较暗; d. Type 2 榭石中锡元素分布图; Grt. 石榴石; Ap. 磷灰石

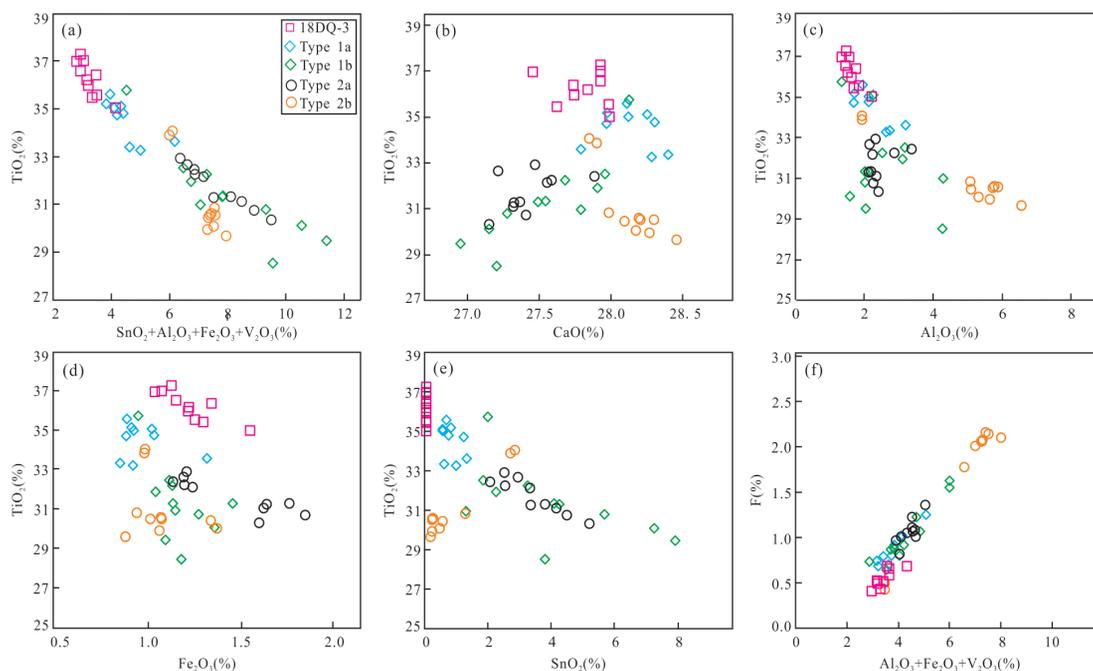


图 6 刁泉多金属矿床花岗斑岩和矽卡岩中榭石主量元素相关性

Fig.6 The correlation of major elements in titanite from the granitic porphyry and skarn in Diaquan polymetallic deposit

a. TiO_2 和 $SnO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + V_2O_5$ 相关性图; b. TiO_2 和 CaO 相关性图; c. TiO_2 和 Al_2O_3 相关性图; d. TiO_2 和 Fe_2O_3 相关性图; e. TiO_2 和 SnO_2 相关性图; f. F 和 $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + V_2O_5$ 相关性图

矽卡岩中 Type 1 榭石亮色和暗色区域的微量元素含量具有明显的差异. Type 1b 比 Type 1a 更富集 REE、Y、Hf、Th、U 等元素. Type 1a 榭石中 U、Th 含量分别为 $2.39 \times 10^{-6} \sim 8.79 \times 10^{-6}$ 和 $0.44 \times$

$10^{-6} \sim 0.87 \times 10^{-6}$, Th/U 比值为 $0.06 \sim 0.37$. Hf 的含量为 $64.6 \times 10^{-6} \sim 265.0 \times 10^{-6}$, Lu/Hf 比值为 $0.003 \sim 0.033$ (图 7a). Y、Nb、Ta 含量分别为 $168 \times 10^{-6} \sim 602 \times 10^{-6}$, $595 \times 10^{-6} \sim 1343 \times 10^{-6}$, $56.3 \times$

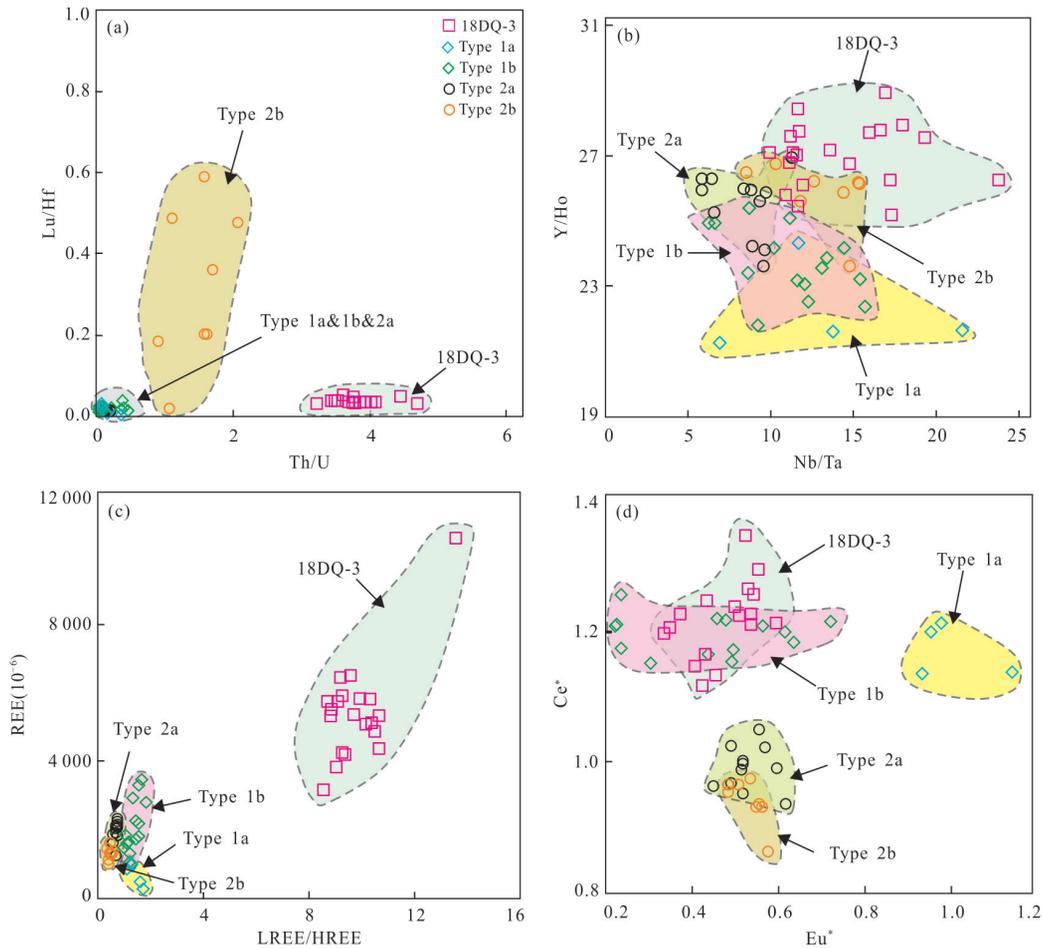


图 7 刁泉多金属矿床中榍石微量元素地球化学特征

Fig.7 The geochemical characteristics of titanite from the Diaquan polymetallic deposit

a. Th/U 和 Lu/Hf 相关性图; b. Nb/Ta 和 Y/Ho 相关性图; c. LREE/HREE 和 REE 含量相关性图; d. Eu^* 和 Ce^* 相关性图

$10^{-6} \sim 87.6 \times 10^{-6}$, Y/Ho 和 Nb/Ta 比值分别为 21~24 和 7~22 (图 7b). 榍石的 REE 含量为 $304 \times 10^{-6} \sim 1\ 031 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值为 9.72~13.49 (图 7c). 稀土的球粒陨石标准化配分曲线表现为轻稀土富集, 重稀土亏损, 弱的 Eu 负异常 (Eu^* : 0.94~1.15) 和显著的 Ce 正异常 (Ce^* : 1.14~1.22) (图 7d 和图 8). Type 1b 榍石中 U、Th 含量分别为 $1.71 \times 10^{-6} \sim 107 \times 10^{-6}$ 和 $0.65 \times 10^{-6} \sim 4.15 \times 10^{-6}$, Th/U 比值为 0.02~0.46. Hf 的含量为 $141 \times 10^{-6} \sim 547 \times 10^{-6}$, Lu/Hf 比值为 0.009~0.038 (图 7a). Y、Nb、Ta 含量分别为 $644 \times 10^{-6} \sim 2\ 049 \times 10^{-6}$, $251 \times 10^{-6} \sim 1\ 330 \times 10^{-6}$, $19.2 \times 10^{-6} \sim 156 \times 10^{-6}$, Y/Ho 和 Nb/Ta 比值分别为 22~25 和 6~16 (图 7b). 该类榍石的 REE 含量为 $1\ 023 \times 10^{-6} \sim 3\ 524 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值为 8.64~10.72 (图 7c). 稀土的球粒陨石标准化配分曲线表现为平坦模式, 显著的 Eu 负

异常 (Eu^* : 0.22~0.72) 和 Ce 正异常 (Ce^* : 1.16~1.27) (图 7d 和图 8).

矽卡岩中 Type 2 榍石微量元素分析结果显示 Type 2a 比 Type 2b 具有更高的 REE、U、Y、Nb、Hf、Ta 等元素含量. Type 2a 榍石中 U、Th 含量分别为 $55.3 \times 10^{-6} \sim 294 \times 10^{-6}$ 和 $9.69 \times 10^{-6} \sim 25.4 \times 10^{-6}$, Th/U 比值为 0.06~0.22. Hf 的含量为 $251 \times 10^{-6} \sim 370 \times 10^{-6}$, Lu/Hf 比值为 0.010~0.017 (图 7a). Y、Nb、Ta 含量分别为 $1\ 083 \times 10^{-6} \sim 2\ 015 \times 10^{-6}$, $327 \times 10^{-6} \sim 700 \times 10^{-6}$, $50.3 \times 10^{-6} \sim 76.2 \times 10^{-6}$, Y/Ho 和 Nb/Ta 比值分别为 24~27 和 6~11 (图 7b). REE 含量为 $1\ 274 \times 10^{-6} \sim 2\ 347 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值为 0.57~0.74 (图 7c). 该类榍石的球粒陨石标准化稀土配分曲线表现为轻稀土亏损, 重稀土富集, 显著的 Eu 负异常 (Eu^* : 0.45~0.62) 和 Ce 正异常 (Ce^* : 0.94~1.05) (图 7d 和图 8). Type 2b 榍石中 U、Th 含量分别为 $6.65 \times 10^{-6} \sim 33.3 \times 10^{-6}$ 和

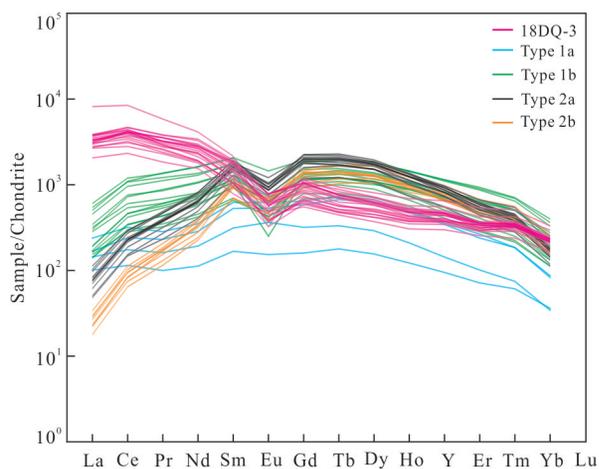


图8 刁泉多金属矿床中榴石的球粒陨石标准化REE模式
Fig.8 Chondrite-normalized REE patterns of titanite from the Diaquan polymetallic deposit

球粒陨石标准化值来自 Sun and McDonough (1989)

$9.26 \times 10^{-6} \sim 30.4 \times 10^{-6}$, Th/U 比值为 0.91~2.08. Hf 的含量为 $8.52 \times 10^{-6} \sim 281 \times 10^{-6}$, Lu/Hf 比值为 0.01~0.59 (图 7a). Y、Nb、Ta 含量分别为 $1\ 243 \times 10^{-6} \sim 1\ 822 \times 10^{-6}$, $80.9 \times 10^{-6} \sim 553 \times 10^{-6}$, $5.29 \times 10^{-6} \sim 65.9 \times 10^{-6}$, Y/Ho 和 Nb/Ta 比值分别为 24~27 和 8~15 (图 7b). 该类榴石的 REE 含量为 $1\ 029 \times 10^{-6} \sim 1\ 631 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 比值为 0.35~0.72 (图 7c). 榴石的球粒陨石标准化稀土配分曲线表现为轻稀土亏损, 显著的 Eu 负异常 (Eu^* : 0.48~0.58) 和 Ce 正异常 (Ce^* : 0.86~0.98; 图 7d 和图 8).

3.3 U-Pb 同位素分析结果

榴石和锆石的 U-Pb 同位素分析结果列于附表 4 和附表 5. 分析了黑云母石英二长岩 (18DQ-1) 14 颗锆石, U 和 Th 含量分别为 $183 \times 10^{-6} \sim 428 \times 10^{-6}$ 和 $104 \times 10^{-6} \sim 306 \times 10^{-6}$, 所有分析点给出了谐和或近似谐和的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值为 137.3 ± 1.2 Ma (MSWD=0.2; 图 9a). 花岗斑岩 (18DQ-3) 样品中 15 颗锆石分析表明, U 和 Th 的含量分别为 $92 \times 10^{-6} \sim 336 \times 10^{-6}$ 和 $52.4 \times 10^{-6} \sim 277.0 \times 10^{-6}$, 所有点给出了两组近谐和的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄, 其 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄分别为 133.5 ± 2.0 Ma ($n=8$, MSWD=0.1) 和 140.2 ± 2.8 Ma ($n=7$, MSWD=0.3), 其中年龄较老的一组锆石为捕获的早期岩浆锆石 (图 9b).

花岗斑岩和矽卡岩中榴石的 U-Pb 同位素分析

结果在 Tera-Wasserburg 谐和图上显示所有分析点含有少量的普通 Pb. 分析了花岗斑岩样品 (18DQ-3) 20 颗榴石, U 含量为 $12.3 \times 10^{-6} \sim 36.6 \times 10^{-6}$, Tera-Wasserburg 谐和图的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 下交点年龄为 131 ± 8 Ma (MSWD=0.5; 图 9c). 分析了矽卡岩 Type 1 榴石 26 个点, U 含量为 $1.75 \times 10^{-6} \sim 160 \times 10^{-6}$, Tera-Wasserburg 谐和图的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 下交点年龄为 133.6 ± 2.2 Ma (MSWD=1.1; 图 9d); 分析了矽卡岩 Type 2 榴石 16 个点, U 含量为 $8.55 \times 10^{-6} \sim 294.00 \times 10^{-6}$, Tera-Wasserburg 谐和图的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 下交点年龄为 132.8 ± 2.5 Ma (MSWD=1.5; 图 9d).

4 讨论

4.1 榴石的成因

花岗斑岩中榴石主要呈自形、半自形产出, 与钾长石和斜长石等矿物共生, 且具有均匀的成分结构特征 (图 4a, 4b), 表明其为典型的岩浆榴石成因 (Frost *et al.*, 2000; Hu *et al.*, 2017). 花岗斑岩中榴石也具有较低的 Al/Fe 比值 (< 2), 通常指示了其岩浆成因 (Aleinikoff *et al.*, 2002; Deng *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016; 李华伟等, 2020). 微量数据分析结果表明花岗斑岩中的榴石具有较高的 REE、Th/U、Y/Ho、LREE/HREE (图 7), 且稀土球粒陨石标准化模式与花岗斑岩稀土模式类似 (图 8), 表明花岗斑岩中榴石为典型的岩浆榴石 (Li *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2020).

矽卡岩中 Type 1 榴石通常与石榴石 (钙铁榴石)、磁铁矿、透辉石等热液矿物共生 (图 4c), 且包裹石榴石、磷灰石等热液矿物 (图 5a), 表明其形成于早期干矽卡岩阶段; Type 2 榴石主要与方解石和绿泥石等晚期热液矿物共生 (图 4d), 说明其形成于晚期湿矽卡岩阶段. 榴石中含有大量的流体包裹体 (图 4f), 表明矽卡岩中的榴石为热液成因. 矽卡岩中榴石的主量元素分析结果表明 Type 1 和 Type 2 榴石均具有较高的 Al_2O_3 (1.33%~6.55%) 和 F (0.42%~2.15%) 含量, 这与热液榴石通常具有较高 Al_2O_3 ($> 1.5\%$) 和 F ($> 0.3\%$) 一致 (Li *et al.*, 2010; Che *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016; Duan and Li, 2017; Xiao *et al.*, 2020), 表明矽卡岩中榴石为热液成因. 刁泉矽卡岩中的榴石相对于岩浆榴石具有较低的 Th/U 比值 (图 7a), 这主要是矽卡岩形成于高盐度的热液流体 (盐度可达 64% NaCl_{eq} ; 牛斯达等, 2014), 而以上富氯热液

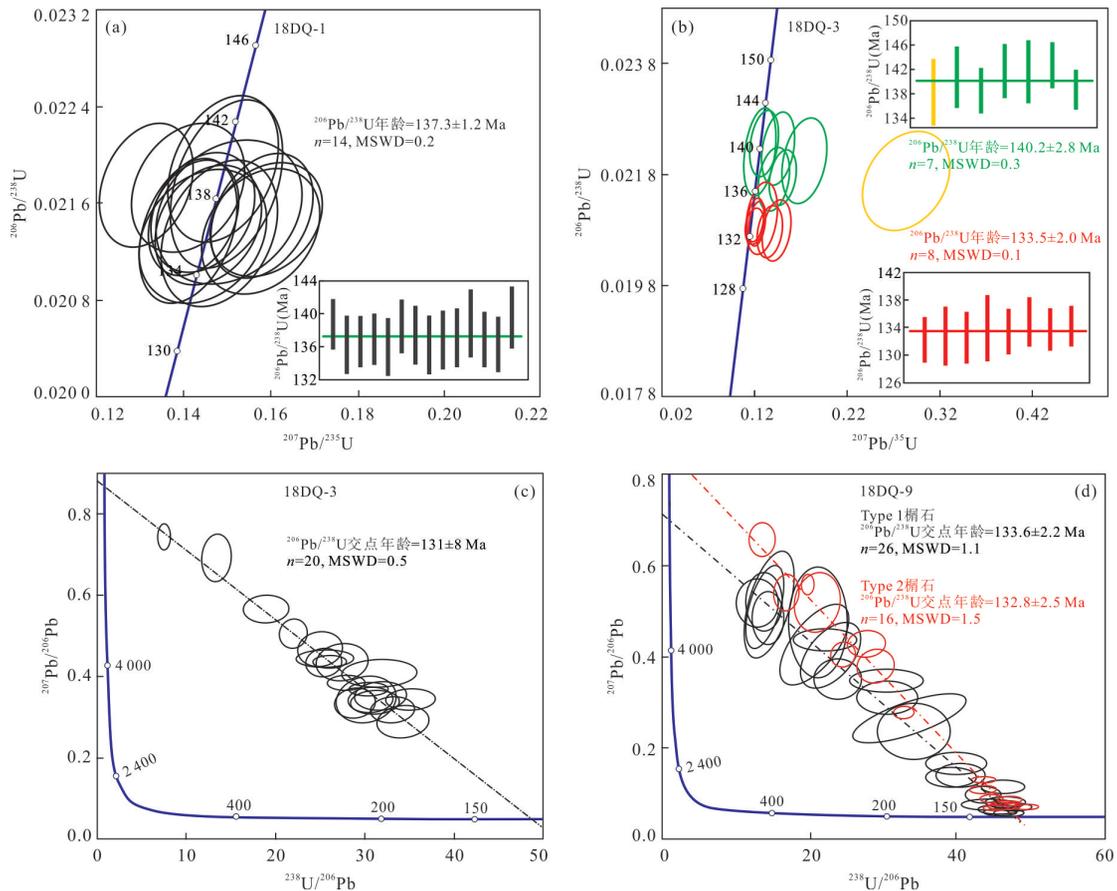


图9 锆石和榍石 U-Pb 谐和图

Fig. 9 U-Pb Concordia plots of the zircon and titanite

a. 黑云母石英二长岩(18DQ-1)中的锆石 U-Pb 谐和图和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄图; b. 花岗斑岩(18DQ-3)锆石 U-Pb 谐和图和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄图; c. 花岗斑岩(18DQ-3)中的榍石 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图; d. 矽卡岩(18DQ-9)中的榍石 Tera-Wasserburg U-Pb 谐和图

流体对 U 的络合显著强于 Th, 因而导致热液条件下形成的榍石通常具有较低的 Th/U 比值(Li *et al.*, 2010). 另外, 刁泉矽卡岩榍石相对于岩浆榍石具有较低的 REE 含量($305 \times 10^{-6} \sim 3\,525 \times 10^{-6}$; 图 7c), 同时稀土的球粒陨石配分曲线与花岗斑岩中榍石区别显著(图 8), 具有轻稀土亏损的特征, 这与热液榍石中稀土含量通常较低($< 5\,000 \times 10^{-6}$)和具有轻稀土亏损吻合(Li *et al.*, 2010; Fu *et al.*, 2016; Xiao *et al.*, 2020), 也指示其为热液成因. 同时, 矽卡岩中两类榍石的 Y/Ho 比值为 21~27 (图 7b) 显著低于花岗斑岩中榍石的 Y/Ho 比值(26~29), 表明稀土元素经热液流体搬运后发生了显著的分馏(Schönenberger and Markl, 2008), 这也导致矽卡岩中的热液榍石具有较低 REE 含量和 LREE/HREE 比值(图 7c). 综上, 矽卡岩中 Type 1 和 Type 2 榍石分别形成于早期干矽卡岩和晚期湿矽卡岩阶段, 为典型的热液成因.

4.2 刁泉多金属矿床的成岩-成矿时代

锆石具有高的封闭温度($> 800 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), 且形成后不易受到后期热液作用的影响而发生 U-Pb 同位素体系的改造或重置(Wilson *et al.*, 2007). 刁泉多金属矿床中的黑云母石英二长岩和花岗斑岩中的锆石都没有受到后期流体作用的影响, 其结构和成分均保留了典型的岩浆锆石特征, 因而其锆石的 U-Pb 年龄可以代表黑云母石英二长岩和花岗斑岩的侵位时间, 分别为 $137.3 \pm 1.2\text{ Ma}$ 和 $133.5 \pm 2.0\text{ Ma}$ (图 9). 该结果也与花岗斑岩常穿切黑云母石英二长岩的野外地质现象一致(图 3), 表明黑云母石英二长岩侵位早于花岗斑岩. 另外, 黑云母石英二长岩与围岩的接触部位并未发生矽卡岩化(图 3a), 且常常被矽卡岩矿化脉穿切(图 3b), 表明黑云母石英二长岩为成矿前岩体.

矽卡岩中 Type 1 和 Type 2 榍石分别形成于早期干矽卡岩和晚期湿矽卡岩阶段, 其中辉铜矿等硫化物常充填于榍石周围间隙或与榍石共生(图 4e).

另外, 榴石 U-Pb 同位素体系的封闭温度高达 600~700 °C (Scott and St-Onge, 1995; Zhang and Schärer, 1996), 其形成后很难受后期热事件的影响, 因此本研究获得的热液榴石 U-Pb 年龄可以代表矽卡岩型铜银矿的成矿时间. Type 1 和 Type 2 榴石的 U-Pb 年龄分别为 133.6 ± 2.2 Ma 和 132.8 ± 2.5 Ma (图 9d), 两者在误差范围内完全一致, 表明矽卡岩型铜银矿的成矿热液活动持续时间较短 (<1 Ma). 热液榴石的 U-Pb 年龄与花岗斑岩的锆石 U-Pb 年龄 (133.5 ± 2.0 Ma) 在误差范围内基本一致 (图 9b), 表明花岗斑岩可能为刁泉矽卡岩型铜银矿化提供了成矿热液流体. 这也与花岗斑岩和围岩接触部位普遍发育角岩和矽卡岩的现象一致 (图 3b), 表明花岗斑岩与矽卡岩矿化相关. 矽卡岩中热液榴石的 U-Pb 年龄也与该矿床钼矿体中辉钼矿的 Re-Os 年龄 (132.0 ± 0.9 Ma) 在误差范围内完全一致 (牛翠祯等, 2013), 表明刁泉多金属矿床中斑岩型钼矿和矽卡岩型铜银矿都与花岗斑岩具有成因联系. 因此, 刁泉矽卡岩中热液榴石的 U-Pb 定年不仅为矽卡岩型铜银矿化提供了精确的成矿年代学限定, 还为岩浆活动与多金属成矿之间的成因联系提供了重要的信息. 另外, 五台山-恒山多金属矿集区内白垩纪大规模岩浆活动和热液成矿是华北克拉通岩石圈减薄的结果, 且其成岩-成矿时间集中在 125~145 Ma 之间 (Zhang *et al.*, 2015). 刁泉多金属矿床侵入岩的锆石、榴石和矽卡岩中热液榴石的 U-Pb 定年结果, 表明刁泉矿床成岩-成矿时间约 133 Ma, 属于五台山-恒山多金属矿集区岩浆和成矿作用活动背景下形成的矽卡岩-斑岩多金属矿床.

4.3 榴石的地球化学特征对成矿流体的指示

热液榴石中元素的含量变化显著受热液流体物理化学条件 (温度、压力、氧逸度、F 含量等) 的影响, 因此其变化能记录复杂的岩浆和成矿热液流体的演化信息 (Li *et al.*, 2010; Che *et al.*, 2013; Deng *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016; Duan and Li, 2017; Xiao *et al.*, 2020). 榴石的 Sn 元素含量可指示其形成时的氧逸度变化, 在氧逸度较高的长英质熔体中, Sn^{2+} 可以氧化为 Sn^{4+} 进入黑云母和榴石中 (Linnen and Cuney, 2005; Farges *et al.*, 2006). 例如: 华南钨锡矿床中岩浆榴石的 Sn 含量可高达 26% (Xie *et al.*, 2009; 王汝成等, 2011), 表明其形成时具有较高的氧逸度, 这种富锡榴石也可作为华南钨锡矿化的重要成矿标志; 相反在较低的氧逸度

下, 锡主要以 Sn^{2+} 的形式进入热液流体中被迁移. 本次研究对花岗斑岩和矽卡岩中榴石 Sn 含量分析结果表明, 花岗斑岩榴石的 Sn 含量低于电子探针的检出限, 表明早期岩浆具有较低的氧逸度 (图 10a). 矽卡岩中的热液榴石都存在着锡的置换, 表明较强的氧化状态环境. 矽卡岩中 Type 1a 榴石含有较低的 Sn (0.26%~1.34%), 表明干矽卡岩早期的榴石形成于较低氧逸度; 而 Type 1b 与 Type 2a 榴石含有较高 Sn (1.3%~7.92%), 表明榴石形成于较高氧逸度; Type 2b 则含有较低的 Sn (0.23%~1.32%), 表明晚期榴石形成时的氧逸度有一定的降低.

榴石的 Eu 和 Ce 异常可以指示成岩-成矿过程中的氧化-还原条件情况, 并被广泛用于指示岩浆和热液流体的氧逸度条件 (Storey *et al.*, 2007; Horie *et al.*, 2008; Pan *et al.*, 2018). 在相对还原条件下, Eu 将从 Eu^{3+} 转变为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 很容易替代榴石中与其价态相同、离子半径相似的 Ca^{2+} , 导致榴石中出现 Eu 正异常 (Horie *et al.*, 2008). 在相对氧化条件下, Ce 将从 Ce^{3+} 转化为 Ce^{4+} , Ce^{4+} 将被排除在榴石中的 Ca 位 (Shannon, 1976), 导致形成的榴石具有 Ce 负异常 (Pan *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020). 刁泉矿床花岗斑岩中的榴石具有弱的 Ce 正异常 (Ce^* : 1.12~1.36), 表明榴石形成的氧逸度较低, 而显著的 Eu 负异常 (Eu^* : 0.33~0.67) 可能是由于长石矿物的沉淀导致 (图 8; Smith *et al.*, 2004). 矽卡岩中 Type 1a 榴石具有弱的 Eu 和 Ce 正异常 (图 8), 表明干矽卡岩早期的热液流体氧逸度相对较低, 这也与该类型榴石具有较低的 Sn 含量一致. 矽卡岩中 Type 1b 榴石具有显著的 Eu 负异常, 表明干矽卡岩晚期热液流体具有较高的氧逸度, 而弱的 Ce 正异常可能是存在 Ce^{4+} 进入榴石中 Ti 的位置导致 (King *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2020). 矽卡岩中 Type 2 榴石具有显著的 Eu 负异常和弱的 Ce 负异常 (图 8), 表明湿矽卡岩阶段的热液流体具有较高的氧逸度.

卤族元素 (F、Cl) 在岩浆和热液作用过程中扮演重要的角色: 在岩浆中有助于降低固相线温度, 影响岩浆粘度、增加高场强元素和稀土元素在岩浆中的溶解度 (Clemens *et al.*, 1986; Wang *et al.*, 2018); 在热液流体中, 能促进成矿金属离子的运移, 并在物理化学条件变化时卸载金属和富集成矿 (Audétat, 2015). 刁泉多金属矿床矽卡岩中榴石的 F 含量显著高于岩浆榴石 (图 10b), 表明热液流体中

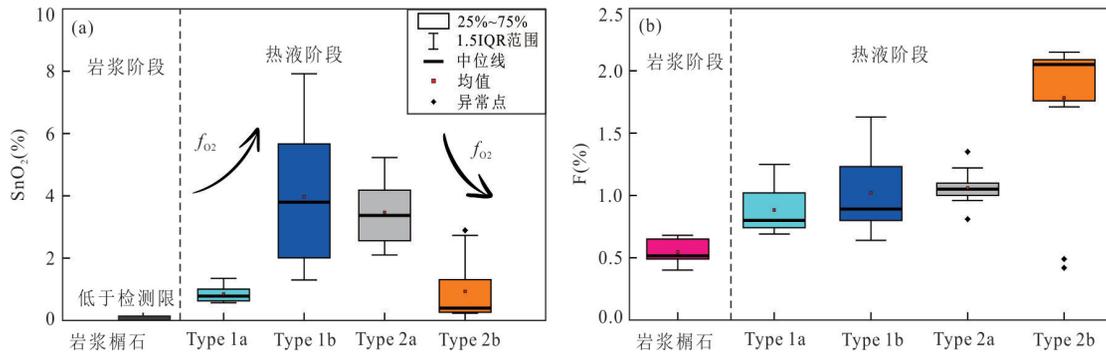


图 10 花岗斑岩和矽卡岩中榍石 Sn(a)和 F(b)含量箱型图

Fig. 10 Box plots of Sn (a) and F (b) contents in titanite from the granitic porphyry and skarn

的 F 更容易进入榍石. 矽卡岩中 Type 1a 榍石具有较低的 F, Type 1b 和 2a 榍石的 F 含量显著升高, 到 Type 2b 榍石时 F 含量最高(图 10b). F 含量的显著增加可能指示了刁泉矽卡岩型铜银成矿过程中可能存在多期岩浆热液的注入, 即深部岩浆房流体持续分离和加入到成矿热液流体中. 总的说来, 斑岩和矽卡岩中榍石地球化学的系统分析结果揭示了刁泉铜银多金属矿床成矿过程的演化, 即早期岩浆的氧逸度较低, 出溶的岩浆热液流体经历了一个氧逸度升高的过程, 氧逸度的升高抑制了铜、银等金属元素的沉淀, 进而有利于成矿元素的迁移, 然后又经历了氧逸度的逐渐下降, 促使大量的铜、银等元素与硫离子结合形成大量的硫化物. 流体早期氧逸度的升高可能与围岩的交代反应相关, 而晚期流体氧逸度的降低和 F 的升高则指示了岩浆流体的再次注入.

5 结论

本次研究对刁泉斑岩-矽卡岩多金属矿床中花岗斑岩和黑云母石英二长岩开展了锆石 U-Pb 定年以及花岗斑岩和含矿矽卡岩中榍石 U-Pb 同位素和微量元素分析, 获得以下结论:

(1) 刁泉矿床的黑云母石英二长岩和花岗斑岩的侵位时间分别为 137.3 ± 1.2 Ma 和 133.5 ± 2.0 Ma. 花岗斑岩的侵位时代与矽卡岩中热液榍石 U-Pb 年龄 (133.6 ± 2.2 Ma 和 132.8 ± 2.5 Ma) 在误差范围内完全一致, 表明矽卡岩铜银矿化与花岗斑岩密切相关, 这也与矽卡岩矿化通常产生于花岗斑岩与围岩接触带的地质现象一致. 以上结果表明刁泉斑岩-矽卡岩多金属矿床形成于五台山-恒山矿集区白垩纪 (125~145 Ma) 大规模岩浆-成矿活动背景.

(2) 花岗斑岩和矽卡岩中榍石地球化学研究表明花岗斑岩中榍石具有较低的 F 含量和 Al/Fe 比值, 较高的 REE、Th/U、Y/Ho、LREE/HREE, 而矽卡岩中热液榍石具有较低的 REE、HFSE、Th/U、Y/Ho 及富含 F、Sn、Al 等元素. 因此, 榍石的地球化学特征能有效地判别其成因.

(3) 榍石的 Sn 含量指示刁泉矽卡岩型铜银矿床成矿过程中流体的氧逸度发生了变化, 即从岩浆至矽卡岩阶段, 成矿热液流体经历了一个氧逸度显著升高的过程, 然后在湿矽卡岩阶段流体的氧逸度又逐渐下降.

致谢: 本文在 LA-ICP-MS 和电子探针分析得到了中国地质大学(武汉)潘发斌、杨琴、胡浩、罗涛等研究人员的帮助, 野外工作的开展得到了杨洋和山西省刁泉银铜矿业有限公司相关技术人员的大力协助, 另外两位匿名审稿人对本文修改提出了宝贵的意见, 在此表示感谢!

附表见本刊官网(www.earth-science.net).

References

- Aleinikoff, J. N., Wintsch, R. P., Fanning, C. M., et al., 2002. U-Pb Geochronology of Zircon and Polygenetic Titanite from the Glastonbury Complex, Connecticut, USA: An Integrated SEM, EMPA, TIMS, and SHRIMP Study. *Chemical Geology*, 188(1-2): 125-147. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(2\)00076-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(2)00076-1)
- Audétat, A., 2015. Compositional Evolution and Formation Conditions of Magmas and Fluids Related to Porphyry Mo Mineralization at Climax, Colorado. *Journal of Petrology*, 56(8): 1519-1546. <https://doi.org/10.1093/petrology/egv044>
- Chang, S., Su, J. H., Qin, Z. J., et al., 2022. Titanite Mineralogy and Its Implications for Nb Enrichment Mechanism

- of Alkaline Volcanic-Rock Hosted Nb Deposit in NW Hubei Province. *Earth Science*, 47(4): 1316–1332 (in Chinese with English abstract).
- Che, X. D., Linnen, R. L., Wang, R. C., et al., 2013. Distribution of Trace and Rare Earth Elements in Titanite from Tungsten and Molybdenum Deposits in Yukon and British Columbia, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 51: 415–438. <https://doi.org/10.3749/canmin.51.3.415>
- Chelle-Michou, C., Chiaradia, M., Selby, D., et al., 2015. High-Resolution Geochronology of the Corocochuayco Porphyry-Skarn Deposit, Peru: A Rapid Product of the Incaic Orogeny. *Economic Geology*, 110(2): 423–443. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.2.423>
- Clemens, J. D., Holloway, J. R., White, A. J. R., 1986. Origin of an A-Type Granite-Experimental Constraints. *American Mineralogist*, 71(3–4): 317–324.
- Corfu, F., Grunsky, E. C., 1987. Igneous and Tectonic Evolution of the Batchawana Greenstone Belt, Superior Province: A U-Pb Zircon and Titanite Study. *The Journal of Geology*, 95(1): 87–105. <https://doi.org/10.1086/629108>
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1982. Rock-Forming Minerals, Orthosilicates. Longman, London and New York, 444–465.
- 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>
- Duan, Z., Li, J. W., 2017. Zircon and Titanite U-Pb Dating of the Zhangjiawa Iron Skarn Deposit, Luxi District, North China Craton: Implications for a Craton-Wide Iron Skarn Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 89(1): 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.022>
- Farges, F., Linnen, R. L., Brown, Jr., et al., 2006. Redox and Speciation of Tin in Hydrourasilicate Glasses: A Comparison with Ta, Mo and W. *The Canadian Mineralogist*, 44: 795–810.
- Frost, B. R., Chamberlain, K. R., Schumacher, J. C., 2000. Sphene (Titanite); Phase Relations and Role as a Geochronometer. *Chemical Geology*, 172: 131–148.
- Fu, Y., Sun, X. M., Zhou, H. Y., et al., 2016. In-Situ LA-ICP-MS U-Pb Geochronology and Trace Elements Analysis of Polygenetic Titanite from the Giant Beiya Gold-Polymetallic Deposit in Yunnan Province, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 77(1): 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.02.001>
- Ge, L. S., Wang, Z. H., Yang, G. C., et al., 2012. Yanshanian Magmatism and Gold-Polymetallic Mineralization Dynamics in Northeastern Shanxi Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(2): 619–636 (in Chinese with English abstract).
- Hart-Madigan, L., Wilkinson, J. J., Lasalle, S., et al., 2020. U-Pb Dating of Hydrothermal Titanite Resolves Multiple Phases of Propylitic Alteration in the Oyu Tolgoi Porphyry District, Mongolia. *Economic Geology*, 115(8): 1605–1618. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4780>
- Hayden, L. A., Watson, E. B., Wark, D. A., 2008. A Thermobarometer for Sphene (Titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 529–540. <https://doi.org/10.1007/s00410-007-0256-y>
- Higgins, J. B., Ribbe, P. H., 1976. The Crystal Chemistry and Space Groups of Natural and Synthetic Titanites. *American Mineralogist*, 61: 878–888.
- Horie, K., Hidaka, H., Gauthier-Lafaye, F., 2008. Elemental Distribution in Apatite, Titanite and Zircon during Hydrothermal Alteration: Durability of Immobilization Mineral Phases for Actinides. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33(14–16): 962–968. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.05.008>
- Hu, H., Li, J. W., McFarlane, C. R. M., 2017. Hydrothermal Titanite from the Chengchao Iron Skarn Deposit: Temporal Constraints on Iron Mineralization, and its Potential as a Reference Material for Titanite U-Pb Dating. *Mineralogy and Petrology*, 111(4): 593–608. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0517-z>
- Hu, Z. C., Gao, S., Liu, Y. S., et al., 2008. Signal Enhancement in Laser Ablation ICP-MS by Addition of Nitrogen in the Central Channel Gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(8): 1093. <https://doi.org/10.1039/b804760j>
- King, P. L., Sham, T. K., Gordon, R. A., et al., 2013. Microbeam X-Ray Analysis of Ce³⁺/Ce⁴⁺ in Ti-Rich Minerals: A Case Study with Titanite (Sphene) with Implications for Multivalent Trace Element Substitution in Minerals. *American Mineralogist*, 98(1): 110–119.
- Li, H. W., Dong, G. C., Dong, P. S., et al., 2020. Titanite Chemical Compositions and Their Implications for Petrogenesis and Mineralization in Zhongdian Arc, NW Yunnan, China. *Earth Science*, 45(6): 1999–2010 (in Chinese with English abstract).
- Li, J. C., 2006. Study on Structure and Sub-Volcanic Metallogenic System in North Region of Shanxi (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Li, J. D., Li, X. F., Xiao, R., 2020. In Situ LA-ICP-MS U-Pb

- Geochronology and Trace Element Analysis of Hydrothermal Titanite from the Jiepai W-Cu Deposit, South China: Implications for W Mineralization. *The Canadian Mineralogist*, 58(1): 45–69. <https://doi.org/10.3749/canmin.1900027>
- Li, J. W., Deng, X. D., Zhou, M. F., et al., 2010. 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, Z. D., Li, S. P., Guo, H., et al., 2022. Geochemical, U-Pb Age and Nd-Isotopic Characteristics of Titanite in Alkaline Rocks from Dazhuang Nb-REE Deposit in Southern Margin of North China Craton. *Earth Science*, 47(4): 1415–1434 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z. L., Zhang, L. Y., 1999. Geological Characteristics and Genetic Mechanism of the Diaquan Silver Copper Deposit, Shanxi Province. *Mineral Deposits*, 18(1): 11–21 (in Chinese with English abstract).
- Linnen, R. L., Cuney, M., 2005. Granite-Related Rare-Element Deposits and Experimental Constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf Mineralization. In: Linnen, R. L., Samson, I.M., eds., Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits, Geological Association of Canada. *GAC Short Course Notes*, 17: 45–67.
- Liu, Y., Gao, S., Hu, Z., et al., 2010. 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 from Mantle Xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1/2): 537–571. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp082>
- Ludwig, K. R., 2003. ISOPLOT 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, California, Berkeley, 39.
- Niu, C. Y., Qin, M., Tang, M. G., et al., 2013. Molybdenite Re-Os Age of Diaquan Silver-Copper Polymetallic Deposit in Shanxi Province and Its Geological Significance. *Mineral Deposits*, 32(5): 972–978 (in Chinese with English abstract).
- Niu, S. D., Li, S. R., Zhang, J. Q., et al., 2014. Characteristics of Fluid Inclusions and Fluid Evolution of the Diaquan Ag-Cu Deposit, Lingqiu County, Shanxi Province, North China. *Acta Petrologica Sinica*, 30(11):3432–3442 (in Chinese with English abstract).
- Pan, L. C., Hu, R. Z., Bi, X.W., et al., 2018. Titanite Major and Trace Element Compositions as Petrogenetic and Metallogenic Indicators of Mo Ore Deposits: Examples from Four Granite Plutons in the Southern Yidun Arc, SW China. *American Mineralogist*, 103(9): 1417–1434. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6224>
- Schönenberger, J., Markl, G., 2008. The Magmatic and Fluid Evolution of the Motzfeldt Intrusion in South Greenland: Insights into the Formation of Agpaitic and Miaskitic Rocks. *Journal of Petrology*, 49(9): 1549–1577. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn037>
- Scott, D. J., St-Onge, M. R., 1995. Constraints on Pb Closure Temperature in Titanite Based on Rocks from the Ungava Orogen, Canada: Implications for U-Pb Geochronology and P-T Path Determinations. *Geology*, 23(12): 1123. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<1123:copcti>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<1123:copcti>2.3.co;2)
- Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
- Shanxi Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, 1989. Regional Geology of Shanxi Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Storey, C. D., Smith, M. P., Jeffries, T. E., 2007. In Situ LA-ICP-MS U-Pb Dating of Metavolcanics of Norrbotten, Sweden: Records of Extended Geological Histories in Complex Titanite Grains. *Chemical Geology*, 240(1–2): 163–181. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.004>
- Smith, M. P., Storey, C. D., Jeffries, T. E., et al., 2009. In Situ U-Pb and Trace Element Analysis of Accessory Minerals in the Kiruna District, Norrbotten, Sweden: New Constraints on the Timing and Origin of Mineralization. *Journal of Petrology*, 50(11): 2063–2094. <https://doi.org/10.1093/petrology/egp069>
- 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.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313–345.
- Wang, L. X., Ma, C. Q., Zhang, C., et al., 2018. Halogen Geochemistry of I- and A-Type Granites from Jiuhuashan Region (South China): Insights into the Elevated Fluorine in A-Type Granite. *Chemical Geology*, 478(3): 164–182. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.09.033>
- Wang, R. C., Xie, L., Chen, J., et al., 2011. Titanite as an Indicator Mineral of Tin Mineralizing Potential of Granites

- in the Middle Nanling Range. *Geological Journal of China Universities*, 17(3): 368–380 (in Chinese with English abstract).
- Wilson, A. J., Cooke, D. R., Stein, H. J., et al., 2007. U-Pb and Re-Os Geochronologic Evidence for Two Alkalic Porphyry Ore-Forming Events in the Cadia District, New South Wales, Australia. *Economic Geology*, 102(1): 3–26. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.1.3>
- Xiao, X., Zhou, T. F., White, N. C., et al., 2020. Multiple Generations of Titanites and their Geochemical Characteristics Record the Magmatic-Hydrothermal Processes and Timing of the Dongguashan Porphyry-Skarn Cu-Au System, Tongling District, Eastern China. *Mineralium Deposita*, 56(2): 363–380. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00962-0>
- Xie, L., Wang, R. C., Chen, J., et al., 2009. Primary Sn-Rich Titanite in the Qitianling Granite, Hunan Province, Southern China: An Important Type of Tin-Bearing Mineral and Its Implications for Tin Exploration. *Science Bulletin*, 54(5): 798–805. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0557-1>
- Xie, Y. X., 2014. Ag-Cu-Mo Metallogenic Series of Yanshanian Magmatic Hydrothermal in Diaquan, Shanxi Province (Dissertation). Central South University, Changsha (in Chinese with English abstract).
- Zhang, J. Q., Li, S. R., Santosh, M., et al., 2015. Timing and Origin of Mesozoic Magmatism and Metallogeny in the Wutai-Hengshan Region: Implications for Destruction of the North China Craton. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113(2): 677–694. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2015.05.004>
- Zhang, L. S., Schärer, U., 1996. Inherited Pb Components in Magmatic Titanite and Their Consequence for the Interpretation of U-Pb Ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1–4): 57–65. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(95\)00237-7](https://doi.org/10.1016/0012-821x(95)00237-7)
- Zhang, L. Z., Chen, L., Wang, G. P., et al., 2020. Garnet U-Pb Dating Constraints on the Timing of Breccia Pipes Formation and Genesis of Gold Mineralization in Yixingzhai Gold Deposit, Shanxi Province. *Earth Science*, 45(1): 108–117 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, G. C., Sun, M., Wilde, S.A., et al., 2005. Late Archean to Paleoproterozoic Evolution of the North China Craton: Key Issues Revisited. *Precambrian Research*, 136(2): 177–202.
- Zhou, L. X., Tang, Y. L., 1997. Geological Characteristics and Genesis of Diaquan Silver-Copper Deposit, Shanxi Province. *Journal of Geology and Mineral Resources in North China*, 12(2): 21–35 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, S. Z., 1999. Geology and Prospecting of Silver (Gold) Deposits in Northeast Shanxi. *Geology and Exploration*, 35(3): 6–23 (in Chinese with English abstract).
- Zong, K. Q., Klemd, R., Yuan, Y., et al., 2017. The Assembly of Rodinia: The Correlation of Early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) High-Grade Metamorphism and Continental Arc Formation in the Southern Beishan Orogen, Southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB). *Precambrian Research*, 290: 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.12.010>

附中文参考文献

- 裴笙任, 苏建辉, 秦志军, 等, 2022. 鄂西北碱性火山岩型铌矿床榴石矿物学及对铌富集机理的指示. *地球科学*, 47(4): 1316–1332.
- 葛良胜, 王治华, 杨贵才, 等, 2012. 晋东北燕山期岩浆活动与金多金属成矿作用动力学. *岩石学报*, 28(2): 619–636.
- 李华伟, 董国臣, 董朋生, 等, 2020. 滇西北中甸弧成矿岩体中榴石化学成分特征及其成岩成矿标识. *地球科学*, 45(6): 1999–2010.
- 李景春, 2006. 晋北地区构造与次火山岩成矿系统研究(博士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 李志丹, 李山坡, 郭虎, 等, 2022. 华北克拉通南缘大庄铌-稀土矿床碱性岩中榴石的地球化学、U-Pb 年龄和 Nd 同位素特征. *地球科学*, 47(4): 1415–1434.
- 李兆龙, 张连营, 1999. 山西省刁泉银铜矿床地质特征及成因机制. *矿床地质*, 18(1): 11–21.
- 牛翠祎, 卿敏, 唐明国, 等, 2013. 山西刁泉银铜多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义. *矿床地质*, 32(5): 972–978.
- 牛斯达, 李胜荣, 张聚全, 等, 2014. 山西灵丘县刁泉银铜矿流体包裹体特征及成矿流体演化. *岩石学报*, 30(11): 3432–3242.
- 山西省地质矿产局, 1989. 山西省区域地质志. 北京: 地质出版社.
- 王汝成, 谢磊, 陈骏, 等, 2011. 南岭中段花岗岩中榴石对锡成矿能力的指示意义. *高校地质学报*, 17(3): 368–380.
- 谢燕霄, 2014. 山西刁泉燕山期岩浆热液型 Ag、Cu、Mo 成矿系列研究(硕士学位论文). 长沙: 中南大学.
- 张立中, 陈蕾, 王国平, 等, 2020. 石榴石 U-Pb 定年对山西义兴寨金矿床角砾岩筒时间的限制和金矿成因的指示. *地球科学*, 45(1): 108–117.
- 周利霞, 唐耀林, 1997. 山西刁泉银铜矿地质特征及矿床成因. *华北地质矿产杂志*, 12(2): 21–35.
- 周绍芝, 1999. 晋东北地区银(金)矿成矿特征及远景浅析. *地质与勘探*, 35(3): 6–23.