

鲁西沂南金多金属矿床石榴子石 U-Pb 年代学、元素地球化学及其对成矿流体演化的约束

刘传朋^{1,2,3,4}, 刘颜^{5*}, 马钊^{2,3}, 冯广², 张伟², 张英梅^{2,3}, 韩双元^{2,3}, 谭俊^{6*}

1. 中国地质大学(武汉)国家卓越工程师学院, 湖北武汉 430074

2. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队), 山东济宁 272100

3. 三稀矿产勘查与综合利用山东省工程研究中心, 山东济宁 272100

4. 山东省地质矿产勘查开发局第五地质大队(山东省第五地质矿产勘查院), 山东泰安 271000

5. 长江大学资源与环境学院, 湖北武汉 430100

6. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北武汉 430074

摘要: 沂南金铜铁矿床是鲁西乃至山东省唯一的大型矽卡岩型金多金属矿床, 但其矽卡岩期成矿流体的特征及演化过程仍研究较为薄弱。对该矿床深部矿体的石榴子石开展了系统的岩相学、原位 U-Pb 年代学和微区元素地球化学研究。结果显示, 矿床中的石榴子石可分为四个世代, 整体属于钙铝榴石-钙铁榴石($\text{Grs}_{0.00-67.03}\text{Adr}_{31.36-100.00}$)固溶体系列, 其形成年龄为 127~126 Ma, 代表成矿年龄的上限。微区微量元素特征表明, 第一世代石榴子石结晶于低氧逸度、近中性、低水岩比的封闭系统, 显示类球粒陨石的 Y/Ho 值(~28); 后三个世代石榴子石具有变化范围较大的 Y/Ho 值(0.91~68.7), 其结晶的氧逸度经历了升高到降低再升高的变化, pH 值则经历了降低到升高再降低的变化, 流体系统逐渐由封闭转变为开放, 水岩比持续升高。结合前人流体包裹体及 H-O 同位素研究, 上述元素特征及物理化学条件的转变是两期岩浆水的脉动式注入及不同比例大气降水混入的结果, 并伴随着流体沸腾和高氧逸度流体的形成, 进而诱发后期金属矿物的大量沉淀。

关键词: 石榴子石; 原位 U-Pb 定年; 微量元素; 流体演化; 沂南; 鲁西

中图分类号: P578.947; P597.3

收稿日期: 2026-1-15

Garnet U-Pb Geochronology and Geochemistry of the Yinan Gold Polymetallic Deposit, Luxi District: Insights into fluid evolution during skarn formation

Liu Chuanpeng^{1,2,3}, Liu Yan⁴, Ma Zhao^{2,3}, Feng Guang², Zhang Wei², Zhang Yingmei^{2,3}, Han Shuangyuan^{2,3}, Tan Jun^{5*}

1. College for elite engineers, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute (Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No.2 Geological Brigade), Jining 272100, China

3. Rare Mineral Exploration and Comprehensive Utilization Engineering Research Center of

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(No.ZR2025MS658); 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队)开放基金项目(No.LNY202303); 国家自然科学基金项目(No.42302089).

作者简介: 刘传朋(1981-), 男, 正高级工程师, 主要从事矿产勘查及研究工作. ORCID: 0009-0003-8370-5996. Email: liuchuanpeng666@163.com

***通讯作者:** 刘颜(1992-), 男, 副教授, 主要从事矿床学和矿床地球化学研究. ORCID: 0009-0002-5770-6613. Email: yanliu0820@yangtzeu.edu.cn

谭俊(1982-), 男, 教授, 主要从事矿床地球化学、矿产普查与勘探方面的研究. Email: tanjun@cug.edu.cn

Shandong Province, Jining 272100, China

4. No.5 Geological Brigade of Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources (No. 5 Institute of Geology and Mineral Exploration of Shandong Province), Taian 271000, China

5. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China

6. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The Yinan Au-Cu-Fe deposit is the only large-scale skarn-type Au polymetallic deposit in the Luxi District and even the entire Shandong Province. However, the characteristics and evolution of ore-forming fluids during the skarn stage remain poorly understood. This study presents systematic petrographic, in situ U-Pb geochronological, and micro-scale elemental geochemical analyses of garnet from the deep orebodies of the deposit. The results show that garnet in the deposit can be divided into four generations, all belonging to the grossular-andradite ($\text{Grs}_{0.00-67.03}\text{Adr}_{31.36-100.00}$) solid solution series. Their formation ages range from 127 to 126 Ma, representing the upper limit of the mineralization age. Micro-scale trace element characteristics indicate that the first-generation garnet crystallized in a closed system with low oxygen fugacity, near-neutral pH, and low water-rock ratio, exhibiting a chondrite-like Y/Ho ratio (~ 28). In contrast, the subsequent three generations of garnet display highly variable Y/Ho ratios (0.91–68.7), and their crystallization experienced fluctuations in oxygen fugacity (initially increasing, then decreasing, and finally increasing again) and pH (initially decreasing, then increasing, and finally decreasing again). The fluid system gradually evolved from a closed to an open system, accompanied by a progressive increase in the water/rock ratio. Combined with previous fluid inclusion and H–O isotope studies, these elemental characteristics and transformations in physicochemical conditions are interpreted as the result of pulsating injections of two episodes of magmatic water, mixed with varying proportions of meteoric water. This process was accompanied by fluid boiling and the formation of high-oxygen-fugacity fluids, thereby inducing extensive precipitation of metallic minerals in the later stage.

Key words: garnet; in situ U-Pb dating; trace elements; fluid evolution; Yinan; Luxi District.

矽卡岩型矿床是地壳中最丰富的矿床类型之一(谢桂青等, 2025), 也是中国锡(87%)、钨(71%)、铜(32%)、钼(17%)、金(11%)等战略性矿产的重要来源(Chang et al., 2019), 其成矿时代及成矿流体演化一直是当今矿床学研究的热点之一(Gaspar et al., 2008; Deng et al., 2017; Duan et al., 2020; Li et al., 2024; Xing et al., 2025)。石榴子石是矽卡岩型矿床中最常见的矿物(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008), 多发育生长环带或具有多世代的特征, 其结构和化学成分不仅能反映成矿流体的物理化学条件(如氧逸度、pH 值、水岩比等), 还能示踪流体的来源与精细演化过程(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; Dziggel et al., 2009; Park et al., 2017; Li et al., 2024; Xing et al., 2025)。此外, 石榴子石属于含 U 矿物, 其 U-Pb 同位素体系的封闭温度较高($>850^{\circ}\text{C}$), 适合作为一种潜在的地质年代计(Mezger et al., 1989)。特别是近年来激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)分析技术的高速发展, 可有效避免含 U 矿物包裹体对定年的干扰, 为精确测定矽卡岩型矿床的成矿年龄提供了可靠的科学手段(Deng et al., 2017; Duan et al., 2020; Li et al., 2024; 黄倩等, 2025)。

鲁西地块位于华北克拉通东部(图 1a), 是我国重要的矽卡岩型矿床集中区之一(Duan et al., 2020; Li et al., 2023)。沂南金铜铁矿床是鲁西乃至山东省唯一的大型矽卡岩型金多金属矿床, 已探明 24 t 金(平均品位 1~5 g/t)、67532 t 铜(平均品位 0.5~0.8%)、1.1 Mt 铁(平均品位 27%~33%)和 103 t 银(Duan et al., 2020)。前人对该矿床的地质特征、成岩成矿时代、成矿流体及成矿物质来源等开展了系列的研究, 结果显示: 沂南金多金属矿属于典

型的矽卡岩型矿床，形成于早白垩世（133~126 Ma；胡芳芳等，2010；Liu et al., 2014；Duan et al., 2020），与矿区成矿岩体（闪长玢岩）的形成时代相近（129~126 Ma；王永等，2011；Duan et al., 2020）；其成矿流体来源于岩浆水，并有大气降水的混入，成矿物质主要来自于壳幔混合岩浆（Zhang et al., 2011；Liu et al., 2014；Cai et al., 2023）。但前人对成矿流体的研究多聚焦于石英-硫化物期，对矿床矽卡岩期成矿流体的特征及演化过程则研究较为薄弱。Duan 等（2020）虽然对浅部勘探工程揭露的石榴子石样品开展了 U-Pb 定年和微区主微量元素分析，但主要着眼于石榴子石中 U 元素的赋存状态和其对成矿时代的指示，对其所反映的成矿流体特征则未进行相关探讨。此外，矿床深部矿化的形成时代及流体特征尚不清楚。鉴于此，本文以沂南矿床铜井矿区深部钻孔揭露的矽卡岩型矿体为研究对象，以石榴子石为目标矿物，开展系统的岩/矿相学、原位 U-Pb 年代学和微区主微量元素分析，厘定了矿床深部矿化的年龄，查明了矽卡岩期成矿流体的物理化学条件及演化过程，并构建了石榴子石的多阶段生长模式。

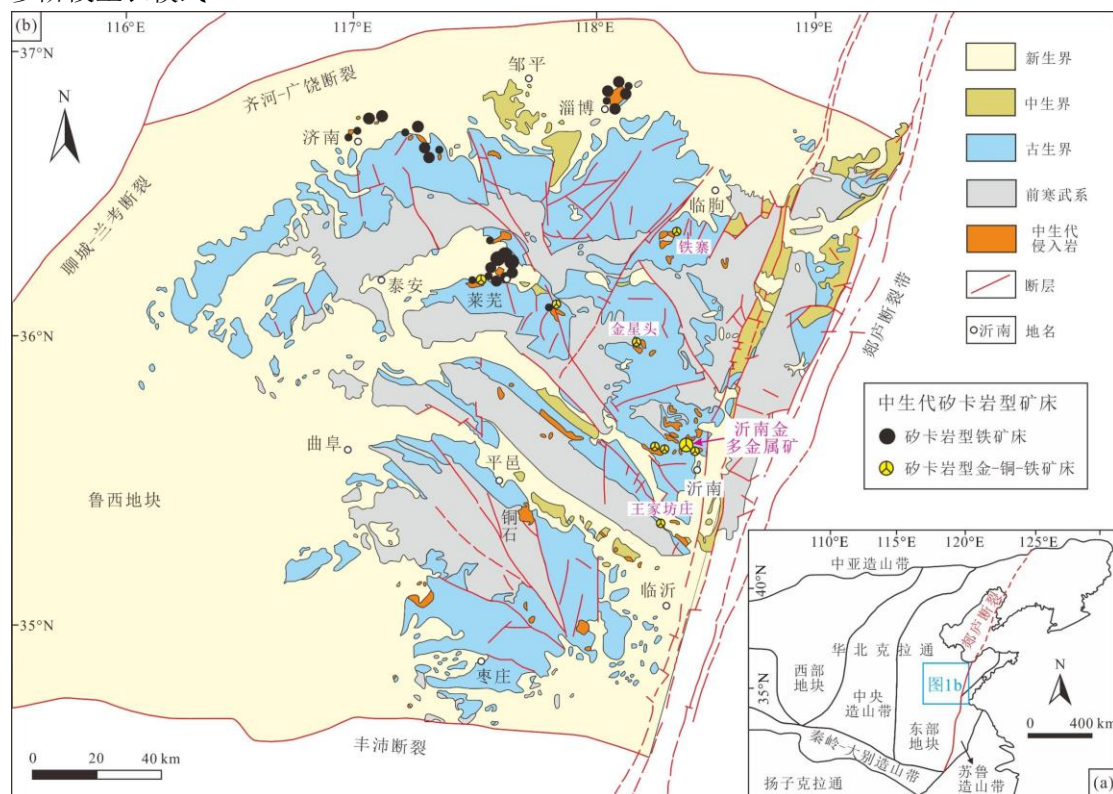


图 1 研究区大地构造位置及区域地质矿产简图（据 Duan et al., 2020 修改）

Fig. 1 Sketch maps showing the tectonic setting, regional geology, and mineral resources of the study area (modified from Duan et al., 2020)

1 区域地质背景

鲁西地块东以郯庐断裂为界，西邻聊城-兰考断裂，北接齐河-广饶断裂，南抵丰沛断裂（图 1b；Duan et al., 2020）。区内地层主要由前寒武系结晶基底和上覆沉积盖层组成（李亚东等，2024）。结晶基底以新太古界泰山岩群为主，其岩性为斜长角闪岩、片麻岩和奥长花岗岩-英云闪长岩-花岗闪长岩（TTG；Wan et al., 2011；Duan et al., 2020）。沉积盖层包括古生界—新生界碳酸盐岩和海相-陆相碎屑岩（图 1b）。北北东向的郯庐断裂及其北东向、北西向的次级断裂构成了鲁西地区的基本构造格架，这些断裂构造显示多期活动的特征，与区内中生代岩浆活动和矿化作用关系密切（李亚东等，2024）。

中生代侵入岩在区内零星出露(图 1b),其规模一般较小,多以岩株形式产出,按形成时代可分为早侏罗世(185~176 Ma; Xu et al., 2004; Lan et al., 2012; Guo et al., 2014)和早白垩世(135~126 Ma; Xu et al., 2004; Lan et al., 2019)两期。早侏罗世岩体主要为平邑南部的铜石杂岩体(图 1b),由二长闪长斑岩、二长斑岩和正长斑岩组成,其来源于前寒武系结晶基底的部分熔融(Xu et al., 2004; Guo et al., 2014)。早白垩世岩浆岩则出露范围相对较广,以鲁西北部的淄博金岭杂岩体、莱芜矿山杂岩体和鲁西中部的沂南铜井、金场杂岩体为典型代表,其岩性复杂,从辉长岩类、闪长岩类到花岗岩类均有出露,与区内大规模的铁和金多金属矿床的形成关系密切(Lan et al., 2019; 李亚东等, 2024; 辛梦荷等, 2026)。

鲁西地区发育大量中生代的矽卡岩型矿床(图 1b; Duan et al., 2020; Li et al., 2023)。鲁西北部主要产出矽卡岩型富铁矿,矿床集中产出于莱芜、淄博、济南等地(图 1b),其成矿与区内的高镁闪长岩密切相关(Lan et al., 2019)。而鲁西的中部则以发育大量矽卡岩型金铜铁多金属矿床为典型特征(Duan et al., 2020),如沂南大型金多金属矿床、金星头金多金属矿床、王家坊庄铜钼矿床等,其成矿与区内早白垩世的中酸性杂岩体有关(Guo et al., 2014; Liu et al., 2014; Cai et al., 2023)。

2 矿床地质特征

沂南大型金多金属矿床位于鲁西中部(图 1b),包括铜井和金场两个矿区,本次研究主要聚焦于铜井矿区。矿区地表出露的地层较为简单,主要发育下寒武统长清群、中寒武统九龙群和第四系(图 2a)。但经钻孔和巷道等勘探工程揭露,矿区下部发育大量太古代—寒武纪地层,且大部分寒武纪地层赋矿,区内的赋矿地层从老到新依次为新元古界土门群佟家庄组、中寒武统长清群李官组、朱砂洞组、馒头组和上寒武统九龙群张夏组、崮山组和炒米店组,赋矿层位较为丰富,岩性主要为灰岩、白云岩、石英砂岩、泥质粉砂岩、粉砂质页岩等(Zhang et al., 2011)。矿区断裂构造发育,其走向以 NNE 向、NE 向和 NW 向为主,具有多期活动的特征,控制了区内地层及岩浆岩的展布(图 2a; 李亚东等, 2024)。

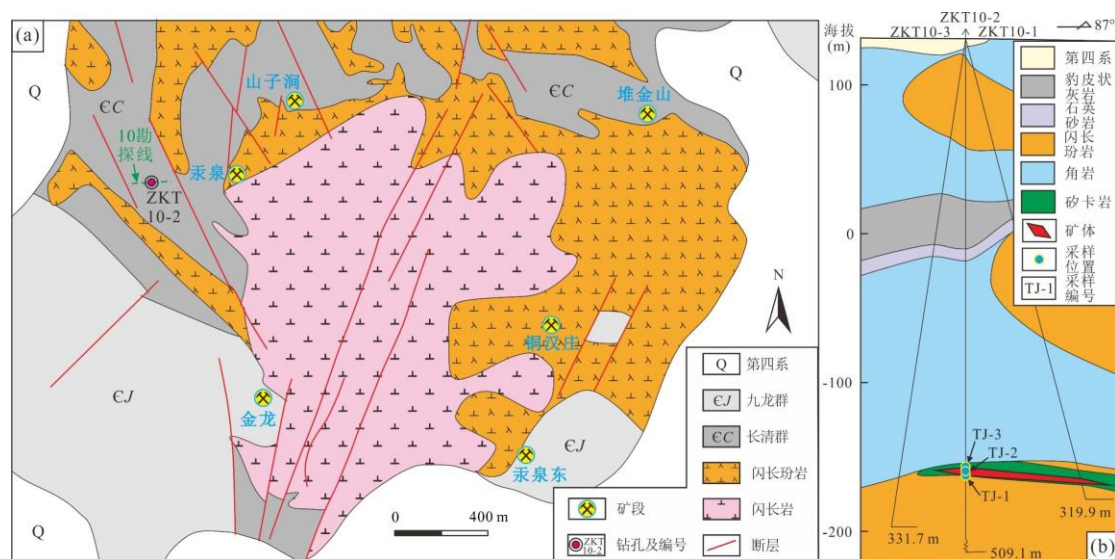


图 2 沂南金多金属矿铜井矿区地质矿产简图(a, 据 Zhang et al., 2011 修改)和 10 勘探线剖面图(b)

Fig. 2 Geological map (a, modified from Zhang et al., 2011) and vertical cross-section along exploration line 10 (b) of the Tongjing mining district, Yinan gold-polymetallic deposit

沂南铜井矿区出露的岩体主要为铜井杂岩体,呈岩株形式产出,平面为不规则方形,其边缘有似层状或舌状岩床侵入围岩中(王永等, 2011)。铜井杂岩体的岩性以闪长岩和闪长

玢岩为主（图 2a），含少量辉石闪长岩和辉长岩（Zhang et al., 2011）。石英闪长岩分布于杂岩体的西部，在东部断续隐伏于地下，形成一系列捕虏体或被熔蚀的块体；而晚期的闪长玢岩则主要分布于杂岩体的四周及东部（王永等，2011）。SHRIMP/LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年结果显示，铜井杂岩体的成岩年龄为 129~126 Ma，形成于早白垩世（Xu et al., 2004；王永等，2011；Guo et al., 2014；Duan et al., 2020）。

铜井矿区的矿体主要产在闪长玢岩与寒武纪地层的接触带及外围围岩的构造薄弱带（如不整合面、层间破碎带、滑脱带等）中，围绕铜井杂岩体形成了山子涧、汞泉、金龙、汞泉东、铜汉庄和堆金山五个矿段（图 2a）。矿体形态较为复杂，多呈似层状、透镜状、扁豆状、囊状等（图 2b）；其走向和倾向变化较大，走向延长一般 50~100 m，倾向延伸一般 50 m 左右，矿体厚度介于 0.46~20.0 m。

矿区的矿石类型以含金矽卡岩型和含金铜磁铁矿型两类原生矿石为主（图 3；李亚东等，2024）。矿石中的金属矿物主要有黄铜矿、磁铁矿、黄铁矿、赤铁矿/镜铁矿等，金主要以包体金和裂隙金的形式产出，载金矿物为黄铁矿、黄铜矿等（图 3c）；非金属矿物以石榴子石、透辉石、绿帘石、阳起石、方解石、石英、萤石等为主。矿石结构主要为自形-半自形粒状结构、他形粒状结构、交代残余结构和脉状穿插结构（图 3），矿石构造则以条带状构造（图 3a）、脉状构造（图 3d）、块状构造和浸染状构造（图 3g）为主。围岩蚀变主要为矽卡岩化（图 2b 和图 3a、d）、角闪化（图 2b）、硅化和碳酸盐化（图 3b、f、h）。

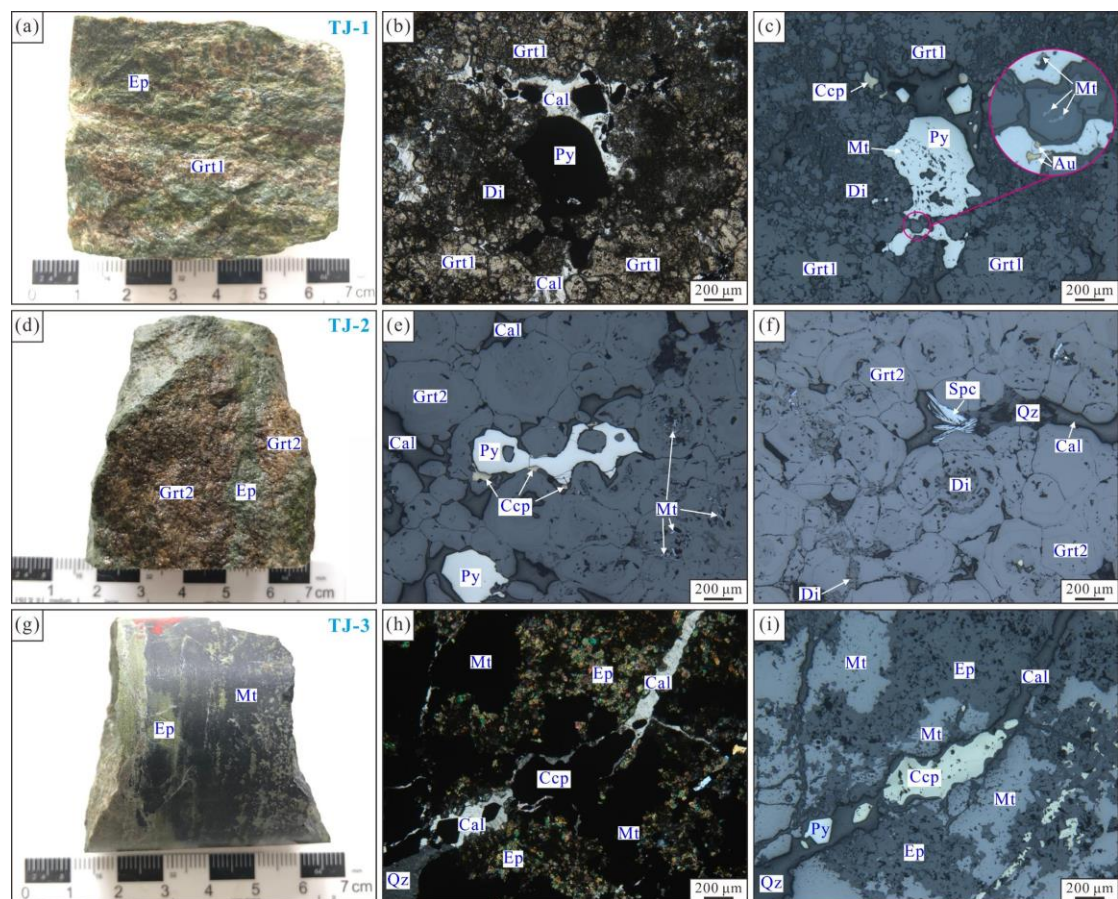


图 3 沂南金多金属矿铜井矿区典型石榴子石手标本及显微照片

Fig. 3 Typical garnet hand specimens and photomicrographs from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

a. 透辉石-石榴子石矽卡岩 (TJ-1)，并被绿帘石穿插交代而呈条带状; b~c. TJ-1 样品中的细粒石榴子石及典型矿物组合 (b 为透射光, c 为反射光); d. 石榴子石矽卡岩 (TJ-2)，也被后期的绿帘石脉穿插; e~f.

TJ-2 样品中的粗粒石榴子石及典型矿物组合; g-i. 绿帘石-磁铁矿矽卡岩 (TJ-3) 及其主要矿物组成; Grt. 石榴子石; Ep. 绿帘石; Cal. 方解石; Py. 黄铁矿; Di. 透辉石; Ccp. 黄铜矿; Mt. 磁铁矿; Au. 自然金; Spc. 赤铁矿; Qz. 石英

3 样品采集及测试分析方法

3.1 样品采集

前人对沂南矿床铜井矿区浅部勘探工程揭露的石榴子石矽卡岩开展了 U-Pb 年代学研究 (Duan et al., 2020), 本次研究选取钻探工程揭露的深部含金石榴子石矽卡岩 (金品位可达 7.13 g/t) 开展年代学和矿物地球化学研究, 以探讨深部的成矿过程。三个典型矿石样品采自铜井矿区 10 勘探线 ZKT10-2 钻孔 (图 2b): TJ-1 样品采自闪长玢岩与围岩接触带附近 (采样深度为 293.6 m), 为透辉石-石榴子石矽卡岩, 并被绿帘石穿插交代而呈条带状 (图 3a); 样品 TJ-2 采自 TJ-1 上部的石榴子石矽卡岩, 采样深度为 291.8 m, 也被后期的绿帘石脉穿插 (图 3d), 其上部发育绿帘石-磁铁矿矽卡岩 (图 3g; TJ-3, 采样深度为 291.0 m)。本研究对上述典型样品进行薄片和探针片磨制, 并开展系统的岩相学和矿相学显微鉴定, 在此基础上, 重点对样品中的石榴子石开展原位微区主、微量元素分析和 U-Pb 年代学研究。

3.2 主量元素点分析、背散射及能谱扫描

石榴子石的主量元素点分析、背散射及能谱扫描在武汉上谱分析科技有限责任公司的电子探针显微分析仪上完成, 仪器型号为 JEOL JXA-8230。在测试分析之前, 先对探针片进行镀碳处理, 将样品镀上尽量均匀的厚度约 20 nm 的碳膜。然后开展背散射 (BSE) 拍照和能谱 (EDS) 面扫描分析, 观察矿物的形态与结构, 对应的工作条件为 15 kV 加速电压和 10 nA 光束电流。最后在 15 kV 加速电压和 20 nA 光束电流下, 用直径约 1 μm 的聚焦电子束对标样和样品分别开展主量元素点分析。样品分析时间为 30 s, 样品两侧背景的分析时间分别为 15 s。用于校正的标样包括钠长石 (校正 Na)、橄榄石 (校正 Mg)、镁铝石榴子石 (校正 Al)、石英 (校正 Si)、磷灰石 (校正 P)、钾长石 (校正 K)、铬透辉石 (校正 Ca)、金红石 (校正 Ti)、蔷薇辉石 (校正 Mn)、磁铁矿 (校正 Fe) 和纯的单质铬和镍金属 (分别校正 Cr 和 Ni)。所有元素的检出限为 0.01~0.02%。

3.3 矿物微区原位微量元素分析

石榴子石的微区原位微量元素含量分析在武汉上谱分析科技有限责任公司利用 LA-ICP-MS 完成, 详细的仪器参数和分析流程见 Zong 等 (2017)。微量元素分析位置尽量与电子探针主量元素分析位置吻合。本次分析采用激光束的直径和频率分别为 44 μm 和 5 Hz, 能量和能量密度分别为 80 mJ 和 5.5 J/cm²。每次点分析包括大约 20~30 s 空白信号和 50 s 样品信号。在分析过程中, 国际玻璃质标样 NIST610 作为外标来对样品进行校正, 每 10 个样品插入两个 NIST 610 标样。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以及元素含量计算) 采用软件 ICPMSDataCal (Liu et al., 2008) 完成。

3.4 石榴子石原位 U-Pb 定年

石榴子石原位 U-Pb 同位素定年在武汉上谱分析科技有限责任公司利用 LA-ICP-MS 分析完成, 详细的仪器参数和分析流程见 Chen 等 (2021)。本次定年分析采用激光束的直径和频率分别为 44 μm 和 5 Hz, 能量和能量密度分别为 80 mJ 和 5 J/cm²。每个时间分辨分析数据包括大约 20~30 s 空白信号和 50 s 样品信号。原位 U-Pb 同位素定年采用与石榴子石成分接近的国际锆石标样 91500 作外标进行同位素分馏校正 (Chen et al., 2021), 每 6 个样品插入两个 91500 标样; 石榴子石标样 Mali 和 Willsboro 作为未知样品进行监控分析, 其同位素组成参考 Seman 等 (2017)。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、元素含量及 U-Pb 同位素比值和年龄计算) 采用软件 ICPMSDataCal (Liu

et al., 2008) 完成。使用 Isoplot 4.15 进行石榴子石样品的 Tera-Wasserburg 图绘制, 并将获得的下交点年龄作为样品的形成年龄 (Deng et al., 2017)。 ^{207}Pb 校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄据 Duan 等 (2020) 引用的 ^{207}Pb 法计算, 普通 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的数值采用与热液石榴子石共生的黄铁矿、黄铜矿等硫化物的铅同位素组成 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.855 \pm 0.001$; Liu et al., 2014)。

4 分析结果

4.1 石榴子石的矿物学特征及世代划分

沂南金多金属矿床铜井矿区的石榴子石主要发育于闪长玢岩与围岩的接触带附近 (图 2b), 形成透辉石-石榴子石矽卡岩或石榴子石矽卡岩, 在手标本上石榴子石呈红棕色, 并被晚阶段的绿帘石穿插交代 (图 3a、d)。按照石榴子石的产出位置、形态特征、显微结构及矿物组合, 可将沂南铜井矿区钻孔深部的石榴子石分为四个世代 (图 3~图 5)。

透辉石-石榴子石矽卡岩 (样品 TJ-1) 发育于闪长玢岩与围岩接触带附近, 其内的石榴子石 (Grt1) 在手标本上呈条带状 (图 3a), 在单偏光和 BSE 图像下呈半自形-他形集合体, 并被后期的方解石-含金硫化物脉交代 (图 3b), 其粒度一般为 $50\sim 300\ \mu\text{m}$, 可进一步分为 Grt1-1 和 Grt1-2 两个世代 (图 4a~b)。Grt1-1 在 BSE 图像中亮度较暗, 含有透辉石包裹体并与细脉状透辉石共生 (图 3b~c 和图 4a~b); 而 Grt1-2 在 BSE 图像中亮度较亮, 包裹、交代 Grt1-1, 两者之间的界线弯曲圆滑, 界线附近可见大量细粒磁铁矿 (图 4b)。Grt1-1 和 Grt1-2 均不发育明显的生长环带, 但两者在主量元素含量上存在明显的差异 (图 4c)。

石榴子石矽卡岩 (样品 TJ-2) 位于透辉石-石榴子石矽卡岩上部、远离岩体部位, 其上部逐渐过渡为绿帘石-磁铁矿矽卡岩 (图 2b 和图 3g)。其内的石榴子石 (Grt2) 在手标本上呈粗粒集合体 (图 3d), 在单偏光和 BSE 图像下呈自形-半自形粒状, 其粒度多为 $400\sim 800\ \mu\text{m}$, 并被后期的金属矿物-石英-方解石细脉穿插 (图 3e~f)。按 BSE 特征的差异, 也可进一步分为两个世代: Grt2-1 在 BSE 图像中亮度较暗且发育明暗变化的生长环带 (图 4d~e), 内部可见沿生长环带发育的透辉石包裹体 (图 3f); Grt2-2 环绕 Grt2-1 生长, 在 BSE 图像上明亮且发育明暗变化的振荡环带, 其颗粒边缘可见磁铁矿和镜铁矿发育 (图 3f、图 4e)。Grt2-1 和 Grt2-2 在主量元素含量上也存在明显的差异 (图 4f)。

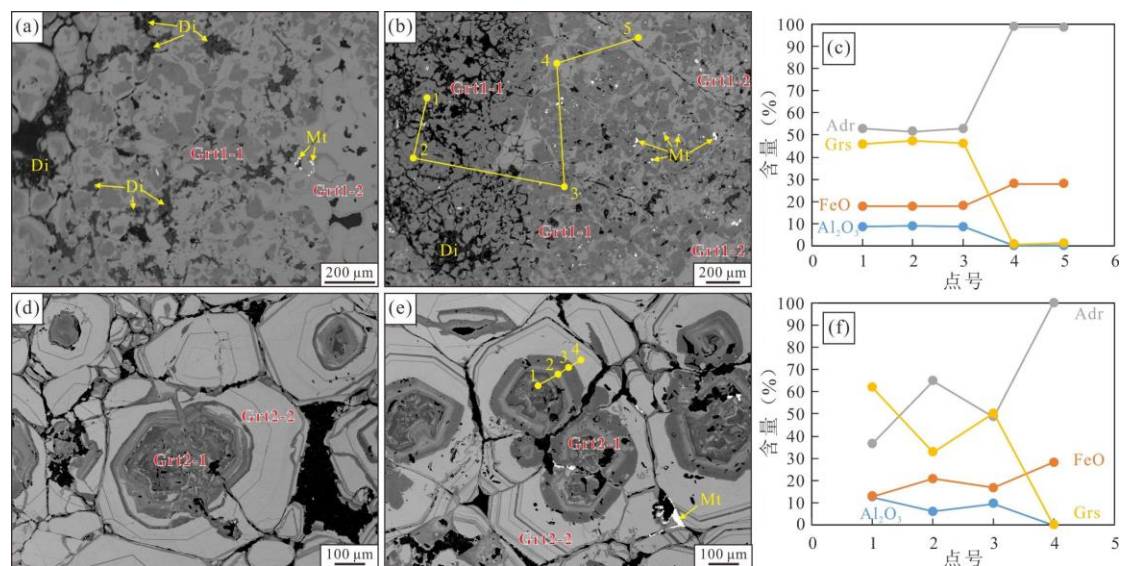


图 4 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石世代划分及成分变化

Fig. 4 Garnet generation division and compositional variation in the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

Grt. 石榴子石; Di. 透辉石; Mt. 磁铁矿; Adr. 钙铁榴石; Grs. 钙铝榴石

4.2 石榴子石的主量元素组成

沂南矿床铜井矿区四个世代石榴子石的电子探针主量元素分析结果见表 1 和图 4~图 6。分析结果显示, 所有样品的 SiO_2 含量为 34.93%~38.30%, CaO 为 31.95%~35.05%, 两者含量变化不大, 与能谱扫描结果吻合(图 5e~f); FeO 含量为 11.48%~28.64%, Al_2O_3 为 0.00%~13.80%, 两者含量变化较大, 且呈明显的负相关性(图 4c、f 和图 5c~d); MnO (0.09%~0.90%)、 TiO_2 (0.00%~0.99%) 和 MgO (0.00%~0.07%) 的含量较低, 其他主量元素(如 Na_2O 、 K_2O 、 Cr_2O_3 、 NiO) 的含量则忽略不计(表 1)。根据主量元素计算获得铜井石榴子石的端元组分以钙铁榴石(Adr; 31.36%~100.00%)和钙铝榴石(Grs; 0.00%~67.03%)为主, 含少量锰铝榴石(Sps; 0.00%~2.47%)和镁铝榴石(Prp; 0.00%~0.32%), 几乎不含铁铝榴石(Alm)和钙铬榴石(Uv), 属于钙铝榴石-钙铁榴石($\text{Grs}_{0.00-67.03}\text{Adr}_{31.36-100.00}$)固溶体系列, 与世界典型矽卡岩型 Fe-Cu-Au 矿床石榴子石的组成类似(表 1 和图 6)。

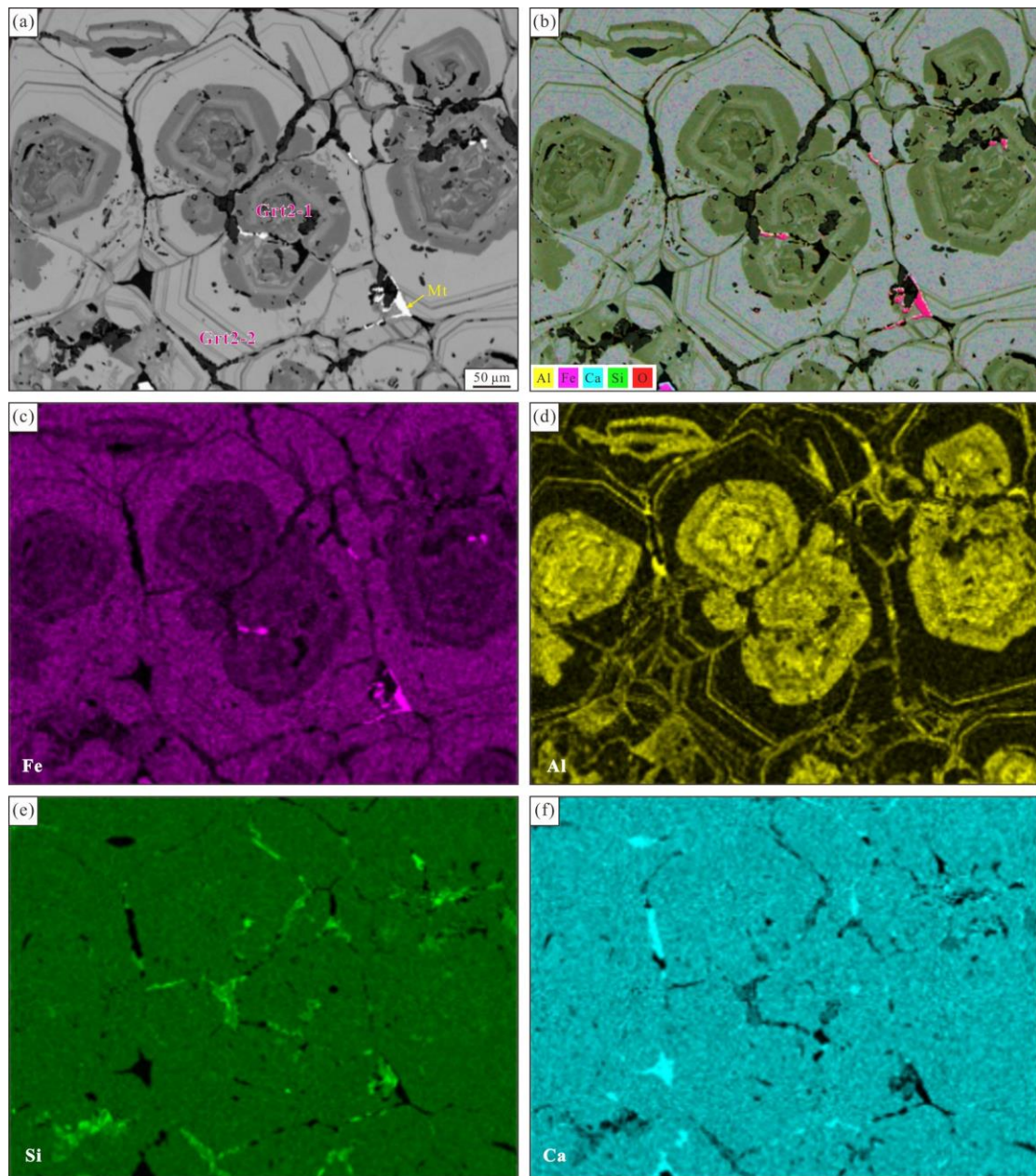


图 5 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石能谱扫描

Fig. 5 EDS mapping of garnet from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

对于 Grt1-1 而言, FeO 含量为 16.56%~18.10%, Al₂O₃ 含量为 8.61%~9.93%, 对应的钙铁榴石端元组分占 47.48%~52.86% (平均值 51.44%), 钙铝榴石端元组分占 45.88%~51.53% (平均值 47.56%)。Grt1-2 的 FeO 含量为 27.99%~28.64%, Al₂O₃ 含量为 0.07%~0.26%, 对应的钙铁榴石端元组分占 98.37%~99.52% (平均值 98.93%), 钙铝榴石端元组分占 0.00%~1.33% (平均值 0.53%)。与 Grt1-1 相比, Grt1-2 具有更高的 FeO 含量和钙铁榴石端元组分, 和较低 Al₂O₃ 含量和钙铝榴石端元组分 (图 4c 和图 6)。

Grt2-1 的 FeO 含量为 11.48%~21.41%, Al₂O₃ 含量为 5.83%~13.80%, 对应的钙铁榴石端元组分占 31.36%~65.78% (平均值 47.20%), 钙铝榴石端元组分占 31.90%~67.03% (平均值 51.06%)。Grt2-2 的 FeO 含量为 27.77%~28.09%, Al₂O₃ 含量低于检出限, 对应的钙铁榴石端元组分占 99.91%~100.00% (平均值 99.98%), 基本不含钙铝榴石端元组分。Grt2-1 和 Grt2-2 均发育明显的振荡环带, 对应的 FeO、Al₂O₃ 含量及钙铁榴石、钙铝榴石端元组分也随之发生振荡变化 (图 5a~d), 且显示从核部到边部, FeO 含量和钙铁榴石端元组分逐渐增加的趋势 (图 4f)。

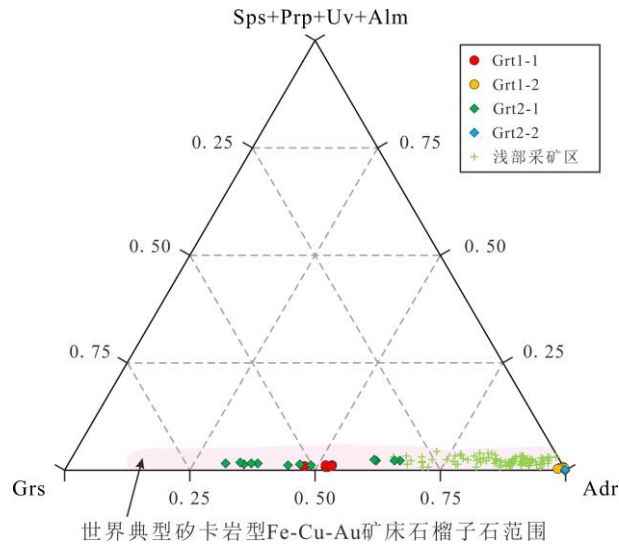


图 6 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石端元组分三角图 (底图及浅部采矿区数据引自 Duan et al., 2020)

Fig. 6 Ternary diagram of garnet end-member compositions in the Tongjing deposit (after Duan et al., 2020)

Adr. 钙铁榴石; Grs. 钙铝榴石; Sps. 锰铝榴石; Prp. 镁铝榴石; Uv. 钙铬榴石; Alm. 铁铝榴石

4.3 石榴子石的微量元素特征

沂南金多金属矿床铜井矿区四个世代石榴子石的 60 个 LA-ICP-MS 原位微量元素分析数据见表 2 和图 7~图 8。

在稀土元素组成上, Grt1-1 具有中等的稀土元素总量 ($\Sigma\text{REE}=14.5\times 10^{-6}\sim 22.6\times 10^{-6}$) 和强烈的轻重稀土分异 ($\text{LREE}/\text{HREE}=0.05\sim 0.17$), 显示轻稀土亏损、重稀土平坦且相对富集的“左倾”特征, 并发育较弱的负 Eu 异常 (图 7a 和图 8a~d)。Grt1-2 含有较低的稀土元素总量 (除了 3 个异常数据点, 其余 ΣREE 均小于 4.34×10^{-6} ; 图 8a) 和不同程度的轻重稀土分异 ($\text{LREE}/\text{HREE}=0.20\sim 313$, 绝大部分大于 2; 图 8d), 整体显示轻稀土富集、重稀土相对亏损的“右倾”特征, 并发育强烈的正 Eu 异常 (图 7b)。Grt2-1 具有较高的稀土元素总量 ($\Sigma\text{REE}=29.0\times 10^{-6}\sim 96.7\times 10^{-6}$; 图 8a) 和较显著的轻重稀土分异 ($\text{LREE}/\text{HREE}=0.05\sim 0.98$; 图 8d), 整体显示轻稀土亏损、重稀土相对富集的“左倾”特征, 并发育较弱的负 Eu 异常 (图 7c)。Grt2-2 含有较低的稀土元素总量 ($\Sigma\text{REE}=1.48\times 10^{-6}\sim 24.5\times 10^{-6}$; 图 8a) 和明显的轻重稀土分异 ($\text{LREE}/\text{HREE}=6.24\sim 45.2$; 图 8d), 显示轻稀土富集、重稀土相对亏损的“右倾”特征, 并发育较弱的正 Eu 异常 (图 7d)。

对于其他微量元素, 与原始地幔相比 (Sun and McDonough, 1989), 大部分 Grt1-1 和 Grt2-1 样品显示亏损大离子亲石元素 (Ba 和 Sr)、富集高场强元素 (Nb、Ta、Zr、Hf) 的特征, 而 Grt1-2 和 Grt2-2 则同时亏损大离子亲石元素和高场强元素 (图 8e~j)。Y 元素在各世代石榴子石中的含量变化趋势与高场强元素相同 (图 8k), U 元素含量则显示先升高再降低的趋势 (图 8l)。

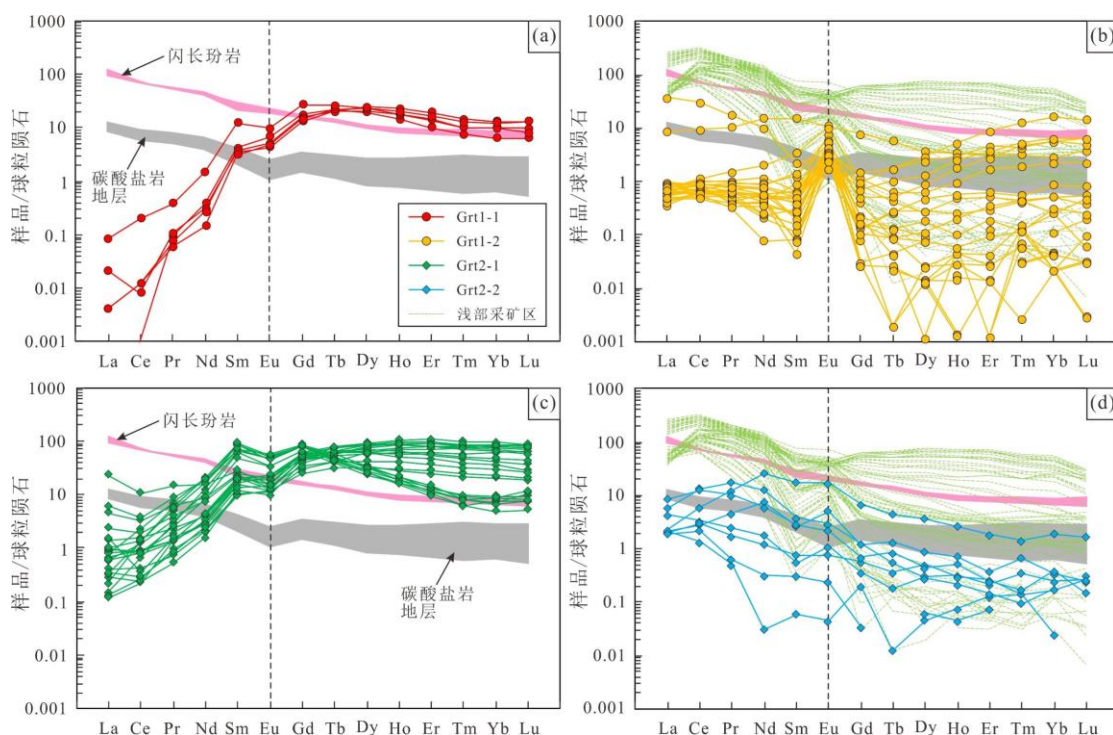


图 7 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石稀土配分模式图 (球粒陨石数据引自 Sun and McDonough, 1989; 浅部采矿区数据引自 Duan et al., 2020; 闪长玢岩及地层数据引自李亚东等, 2024)

Fig. 7 REE distribution patterns of garnet from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit (Chondrite data from Sun and McDonough, 1989; data for the shallow mining area from Duan et al., 2020; data for diorite porphyry and strata from Li et al., 2024)

表2 沂南金多金属矿床铜井矿区石榴子石的 LA-ICP-MS 微区微量元素组成 (10^{-6})

| 样品 | TJ-1-1 | TJ-1-2 | TJ-1-8 | TJ-1-11 | TJ-1-12 | TJ-1-3 | TJ-1-4 | TJ-1-5 | TJ-1-6 | TJ-1-7 | TJ-1-9 | TJ-1-10 | TJ-1-13 | TJ-1-14 | TJ-1-15 |
|-----------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 世代 | Grt1-1 | Grt1-1 | Grt1-1 | Grt1-1 | Grt1-1 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 | Grt1-2 |
| Sr | 1.13 | 0.06 | 0.07 | 0.11 | 0.11 | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.23 | 0.26 | 2.02 | 1.62 | 0.23 | 0.27 | 0.29 |
| Y | 20.9 | 36.5 | 28.0 | 30.6 | 32.7 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.05 | 0.02 | 0.73 | 5.58 | 2.30 | 0.02 | 0.00 |
| Zr | 21.4 | 17.4 | 20.9 | 6.3 | 41.0 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.10 | 0.00 | 0.19 | 8.93 | 1.76 | 0.00 | 0.00 |
| Nb | 3.83 | 5.52 | 5.23 | 4.17 | 2.37 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.10 | 3.87 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Ba | 1.10 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.13 | 0.05 | 0.03 | 0.00 | 0.02 |
| La | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.21 | 0.23 | 0.13 | 0.16 | 0.18 | 8.69 | 2.05 | 0.18 | 0.18 | 0.21 |
| Ce | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.12 | 0.61 | 0.53 | 0.44 | 0.53 | 0.63 | 18.4 | 5.78 | 0.69 | 0.40 | 0.51 |
| Pr | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 0.09 | 0.09 | 1.68 | 0.99 | 0.14 | 0.05 | 0.04 |
| Nd | 0.18 | 0.15 | 0.13 | 0.07 | 0.69 | 0.55 | 0.20 | 0.27 | 0.43 | 0.41 | 4.64 | 7.08 | 0.95 | 0.23 | 0.18 |
| Sm | 0.64 | 0.55 | 0.57 | 0.47 | 1.86 | 0.10 | 0.01 | 0.03 | 0.19 | 0.21 | 0.34 | 2.33 | 0.53 | 0.06 | 0.04 |
| Eu | 0.40 | 0.25 | 0.30 | 0.27 | 0.57 | 0.43 | 0.23 | 0.20 | 0.29 | 0.35 | 0.17 | 0.64 | 0.59 | 0.17 | 0.18 |
| Gd | 3.57 | 2.73 | 3.14 | 2.97 | 5.58 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.08 | 0.18 | 1.60 | 0.23 | 0.01 | 0.00 |
| Tb | 0.82 | 0.75 | 0.76 | 0.83 | 0.97 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.21 | 0.02 | 0.00 | 0.00 |
| Dy | 4.94 | 6.09 | 5.10 | 5.74 | 6.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.07 | 0.91 | 0.16 | 0.01 | 0.00 |
| Ho | 0.81 | 1.29 | 1.00 | 1.03 | 1.12 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.19 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Er | 1.65 | 3.17 | 2.34 | 2.41 | 2.76 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.09 | 0.52 | 0.29 | 0.00 | 0.00 |
| Tm | 0.19 | 0.36 | 0.26 | 0.26 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.08 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Yb | 1.08 | 2.25 | 1.70 | 1.66 | 2.11 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.09 | 0.48 | 0.38 | 0.01 | 0.00 |
| Lu | 0.16 | 0.33 | 0.25 | 0.21 | 0.33 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.06 | 0.00 | 0.00 |
| Hf | 0.83 | 0.34 | 0.43 | 0.09 | 1.13 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.31 | 0.08 | 0.00 | 0.00 |
| Ta | 0.05 | 0.10 | 0.13 | 0.07 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 0.81 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.23 | 0.16 | 0.02 | 0.04 | 0.01 |
| Th | 0.08 | 0.14 | 0.14 | 0.02 | 0.39 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.16 | 2.22 | 0.10 | 0.01 | 0.00 |
| U | 0.12 | 0.08 | 0.10 | 0.06 | 0.31 | 2.52 | 1.90 | 1.43 | 2.03 | 2.27 | 0.77 | 0.90 | 2.77 | 1.36 | 1.41 |
| LREE/HREE | 0.09 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.17 | 107 | 45.5 | 41.1 | 14.4 | 17.5 | 70.0 | 4.60 | 2.47 | 40.2 | 313 |
| La/Ho | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 2625 | 250 | 51.5 | - | 69.4 | 313 | 10.6 | 3.30 | 110 | - |
| Y/Ho | 25.6 | 28.2 | 28.0 | 29.6 | 29.3 | 68.7 | 7.11 | 1.04 | - | 9.13 | 26.2 | 28.7 | 41.8 | 13.9 | - |

续表 2

| 样品 世代 | TJ-1-16 Grt1-2 | TJ-1-17 Grt1-2 | TJ-1-18 Grt1-2 | TJ-1-19 Grt1-2 | TJ-1-20 Grt1-2 | TJ-1-21 Grt1-2 | TJ-1-22 Grt1-2 | TJ-1-23 Grt1-2 | TJ-1-24 Grt1-2 | TJ-1-25 Grt1-2 | TJ-1-26 Grt1-2 | TJ-1-27 Grt1-2 | TJ-1-28 Grt1-2 | TJ-1-29 Grt1-2 | TJ-1-30 Grt1-2 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sr | 0.28 | 0.32 | 0.28 | 0.28 | 0.34 | 0.30 | 0.28 | 0.38 | 0.33 | 0.28 | 0.35 | 0.29 | 0.29 | 0.37 | 0.28 |
| Y | 1.38 | 0.00 | 0.53 | 0.31 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 10.25 | 0.00 | 0.40 | 6.09 | 0.00 | 0.14 | 3.54 | 4.20 |
| Zr | 0.02 | 0.05 | 0.16 | 1.94 | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | 1.54 | 1.05 | 0.02 | 0.02 | 0.45 | 0.33 |
| Nb | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.02 | 0.16 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.04 |
| Ba | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.00 | 0.03 | 0.07 | 0.03 | 0.00 | 0.09 | 0.02 |
| La | 0.20 | 0.16 | 0.19 | 0.14 | 0.17 | 0.15 | 0.12 | 0.11 | 0.18 | 0.13 | 0.09 | 0.10 | 0.19 | 0.16 | 0.12 |
| Ce | 0.41 | 0.36 | 0.57 | 0.44 | 0.32 | 0.43 | 0.30 | 0.39 | 0.43 | 0.40 | 0.39 | 0.36 | 0.49 | 0.54 | 0.30 |
| Pr | 0.04 | 0.03 | 0.08 | 0.06 | 0.05 | 0.08 | 0.04 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.03 |
| Nd | 0.10 | 0.04 | 0.34 | 0.27 | 0.11 | 0.34 | 0.20 | 0.37 | 0.24 | 0.25 | 0.19 | 0.12 | 0.22 | 0.26 | 0.16 |
| Sm | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.10 | 0.05 | 0.08 | 0.01 | 0.09 | 0.07 | 0.08 | 0.14 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.04 |
| Eu | 0.14 | 0.10 | 0.32 | 0.22 | 0.16 | 0.25 | 0.14 | 0.25 | 0.18 | 0.20 | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.18 | 0.14 |
| Gd | 0.03 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.20 | 0.01 | 0.03 | 0.30 | 0.02 | 0.02 | 0.10 | 0.14 |
| Tb | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.04 |
| Dy | 0.12 | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.74 | 0.00 | 0.03 | 0.60 | 0.00 | 0.02 | 0.22 | 0.33 |
| Ho | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.00 | 0.01 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.14 |
| Er | 0.10 | 0.00 | 0.05 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.48 | 0.00 | 0.06 | 0.75 | 0.00 | 0.02 | 0.44 | 0.60 |
| Tm | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.32 | 0.00 | 0.01 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.13 |
| Yb | 0.15 | 0.01 | 0.09 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 2.79 | 0.01 | 0.04 | 0.96 | 0.00 | 0.05 | 0.96 | 1.09 |
| Lu | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.36 | 0.00 | 0.01 | 0.16 | 0.00 | 0.01 | 0.13 | 0.16 |
| Hf | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| Ta | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 0.03 | 0.05 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.03 |
| Th | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |
| U | 1.08 | 1.06 | 2.12 | 1.57 | 1.15 | 1.80 | 1.12 | 1.32 | 1.44 | 1.36 | 1.03 | 1.34 | 1.55 | 1.45 | 0.80 |
| LREE/HREE | 1.90 | 50.7 | 5.40 | 7.34 | 22.6 | 26.9 | 26.9 | 0.20 | 94.3 | 5.59 | 0.33 | 25.1 | 9.21 | 0.61 | 0.30 |
| La/Ho | 6.04 | 204 | 13.3 | 24.6 | - | 47.3 | 1668 | 0.36 | - | 11.7 | 0.51 | 61.6 | 57.5 | 1.58 | 0.80 |
| Y/Ho | 42.3 | 3.09 | 37.1 | 55.9 | - | 1.16 | 50.1 | 34.3 | - | 36.0 | 36.7 | 0.91 | 43.3 | 35.1 | 29.0 |

续表 2

| 样品 | TJ-2-1 | TJ-2-2 | TJ-2-4 | TJ-2-5 | TJ-2-6 | TJ-2-8 | TJ-2-9 | TJ-2-10 | TJ-2-11 | TJ-2-12 | TJ-2-13 | TJ-2-14 | TJ-2-15 | TJ-2-17 | TJ-2-19 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 世代 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 | Gr2-1 |
| Sr | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6.29 | 1.18 | 0.90 | 1.61 | 1.19 |
| Y | 163 | 38.2 | 29.4 | 174 | 146 | 132 | 134 | 28.8 | 58.3 | 33.9 | 101 | 197 | 34.4 | 40.4 | 183 |
| Zr | 40.3 | 44.1 | 31.7 | 83.2 | 73.6 | 31.9 | 44.7 | 30.1 | 37.0 | 50.0 | 36.0 | 74.0 | 52.9 | 43.0 | 42.8 |
| Nb | 5.52 | 1.15 | 1.12 | 10.5 | 11.9 | 4.30 | 5.25 | 0.70 | 3.02 | 1.73 | 4.40 | 9.42 | 1.32 | 0.90 | 7.19 |
| Ba | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.04 | 2.11 | 1.18 | 0.96 | 0.91 |
| La | 0.33 | 0.04 | 0.14 | 0.20 | 0.03 | 0.16 | 0.22 | 0.19 | 0.14 | 0.05 | 1.08 | 0.57 | 0.24 | 1.44 | 0.24 |
| Ce | 0.96 | 0.40 | 0.76 | 0.55 | 0.17 | 0.56 | 0.53 | 1.43 | 0.49 | 0.85 | 1.99 | 1.20 | 0.84 | 2.32 | 0.48 |
| Pr | 0.22 | 0.27 | 0.32 | 0.18 | 0.09 | 0.13 | 0.13 | 0.66 | 0.24 | 0.48 | 0.58 | 0.38 | 0.50 | 0.83 | 0.13 |
| Nd | 1.84 | 5.81 | 4.93 | 1.92 | 1.01 | 1.41 | 1.36 | 9.62 | 3.83 | 7.72 | 4.16 | 3.51 | 7.58 | 8.78 | 1.55 |
| Sm | 2.87 | 10.22 | 9.07 | 3.11 | 1.60 | 2.56 | 2.36 | 13.0 | 7.31 | 10.8 | 3.85 | 3.45 | 12.9 | 10.9 | 3.00 |
| Eu | 1.33 | 2.64 | 1.92 | 0.74 | 0.66 | 1.27 | 0.67 | 2.92 | 1.94 | 2.77 | 1.15 | 0.79 | 2.56 | 3.25 | 1.35 |
| Gd | 10.0 | 17.5 | 13.4 | 9.21 | 5.95 | 8.79 | 9.58 | 16.1 | 13.2 | 16.5 | 11.8 | 9.19 | 16.6 | 16.9 | 11.5 |
| Tb | 2.33 | 1.88 | 1.45 | 2.18 | 1.57 | 1.97 | 2.38 | 1.52 | 1.73 | 1.77 | 2.27 | 2.42 | 1.84 | 2.12 | 2.82 |
| Dy | 16.3 | 8.17 | 5.90 | 18.7 | 15.1 | 14.1 | 17.6 | 6.64 | 8.86 | 7.23 | 15.2 | 21.2 | 7.92 | 8.60 | 21.0 |
| Ho | 4.11 | 1.20 | 0.91 | 4.69 | 3.99 | 3.36 | 3.63 | 0.93 | 1.63 | 1.04 | 2.88 | 5.38 | 1.05 | 1.25 | 4.86 |
| Er | 12.7 | 2.12 | 2.01 | 13.2 | 11.8 | 10.1 | 8.88 | 1.71 | 4.02 | 1.81 | 7.71 | 16.1 | 2.24 | 2.45 | 14.7 |
| Tm | 1.89 | 0.25 | 0.21 | 2.04 | 1.84 | 1.41 | 1.17 | 0.16 | 0.54 | 0.20 | 0.97 | 2.18 | 0.24 | 0.20 | 2.07 |
| Yb | 13.3 | 1.61 | 1.22 | 12.7 | 11.6 | 10.3 | 7.08 | 1.30 | 3.43 | 1.10 | 5.98 | 14.5 | 1.43 | 1.47 | 14.1 |
| Lu | 2.11 | 0.24 | 0.27 | 1.83 | 1.55 | 1.61 | 0.95 | 0.19 | 0.48 | 0.19 | 0.72 | 2.05 | 0.29 | 0.20 | 2.18 |
| Hf | 0.98 | 0.97 | 0.68 | 2.80 | 2.40 | 0.74 | 1.50 | 0.37 | 0.90 | 0.95 | 0.97 | 2.43 | 1.23 | 1.00 | 1.00 |
| Ta | 0.32 | 0.08 | 0.07 | 0.92 | 0.68 | 0.17 | 0.48 | 0.07 | 0.16 | 0.11 | 0.15 | 0.47 | 0.11 | 0.06 | 0.39 |
| Pb | 0.33 | 0.52 | 0.74 | 0.50 | 0.33 | 0.20 | 0.13 | 0.17 | 0.27 | 0.89 | 0.51 | 8.30 | 0.24 | 0.58 | 7.04 |
| Th | 0.25 | 0.97 | 1.40 | 0.32 | 0.19 | 0.29 | 0.21 | 3.95 | 0.89 | 2.50 | 1.06 | 0.62 | 2.00 | 2.72 | 0.20 |
| U | 1.00 | 0.74 | 0.55 | 0.64 | 0.40 | 0.83 | 0.28 | 1.01 | 0.71 | 1.38 | 0.88 | 0.44 | 0.80 | 1.47 | 1.05 |
| LREE/HREE | 0.12 | 0.59 | 0.68 | 0.10 | 0.07 | 0.12 | 0.10 | 0.97 | 0.41 | 0.76 | 0.27 | 0.14 | 0.78 | 0.83 | 0.09 |
| La/Ho | 0.08 | 0.03 | 0.15 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.06 | 0.20 | 0.09 | 0.05 | 0.37 | 0.11 | 0.23 | 1.15 | 0.05 |
| Y/Ho | 39.6 | 31.8 | 32.4 | 37.2 | 36.5 | 39.4 | 37.0 | 30.9 | 35.8 | 32.6 | 35.0 | 36.6 | 32.8 | 32.2 | 37.7 |

续表 2

| 样品 世代 | TJ-2-20 Grt2-1 | TJ-2-22 Grt2-1 | TJ-2-23 Grt2-1 | TJ-2-25 Grt2-1 | TJ-2-26 Grt2-1 | TJ-2-27 Grt2-1 | TJ-2-29 Grt2-1 | TJ-2-3 Grt2-2 | TJ-2-7 Grt2-2 | TJ-2-16 Grt2-2 | TJ-2-18 Grt2-2 | TJ-2-21 Grt2-2 | TJ-2-24 Grt2-2 | TJ-2-28 Grt2-2 | TJ-2-30 Grt2-2 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Sr | 0.08 | 0.30 | 1.19 | 1.44 | 1.30 | 0.04 | 0.12 | - | - | 0.26 | 0.14 | 0.40 | 0.42 | 0.14 | 0.15 |
| Y | 222 | 55.3 | 190 | 126 | 185 | 26.7 | 79.8 | 0.19 | 1.34 | 4.65 | 0.02 | 0.41 | 0.51 | 0.62 | 0.85 |
| Zr | 32.8 | 43.4 | 65.9 | 25.0 | 47.3 | 19.4 | 26.8 | 0.27 | 0.00 | 12.1 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.13 | 0.10 |
| Nb | 5.56 | 9.21 | 12.2 | 3.63 | 8.11 | 0.65 | 6.56 | 0.02 | 0.16 | 0.93 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.09 |
| Ba | 0.07 | 0.30 | 0.47 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.01 | - | - | 0.19 | 0.03 | 0.23 | 0.24 | 0.13 | 0.15 |
| La | 0.03 | 0.10 | 0.07 | 0.37 | 5.55 | 0.08 | 0.08 | 0.51 | 0.50 | 0.53 | 0.46 | 1.02 | 0.47 | 1.39 | 2.01 |
| Ce | 0.14 | 0.26 | 0.15 | 0.22 | 6.50 | 0.85 | 0.18 | 0.82 | 1.74 | 3.64 | 1.32 | 2.03 | 1.86 | 8.26 | 7.79 |
| Pr | 0.13 | 0.07 | 0.05 | 0.15 | 1.42 | 0.54 | 0.08 | 0.05 | 0.43 | 1.18 | 0.06 | 0.23 | 0.16 | 1.65 | 0.95 |
| Nd | 2.07 | 0.93 | 0.74 | 1.29 | 7.31 | 9.33 | 1.15 | 0.01 | 3.45 | 12.0 | 0.15 | 0.83 | 0.56 | 5.83 | 2.81 |
| Sm | 3.19 | 1.46 | 1.77 | 2.91 | 4.36 | 13.9 | 2.05 | 0.01 | 0.40 | 2.71 | 0.05 | 0.09 | 0.12 | 0.58 | 0.43 |
| Eu | 0.88 | 0.70 | 0.55 | 1.07 | 0.90 | 3.17 | 0.87 | 0.00 | 0.29 | 0.99 | 0.01 | 0.06 | 0.04 | 0.17 | 0.13 |
| Gd | 10.3 | 5.04 | 7.80 | 10.8 | 12.8 | 16.7 | 6.95 | 0.04 | 0.25 | 1.42 | 0.01 | 0.07 | 0.12 | 0.25 | 0.14 |
| Tb | 2.70 | 1.16 | 2.14 | 2.44 | 2.92 | 1.67 | 1.56 | 0.00 | 0.05 | 0.17 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| Dy | 23.2 | 7.93 | 19.7 | 15.4 | 22.8 | 6.47 | 10.8 | 0.01 | 0.22 | 0.93 | 0.02 | 0.08 | 0.13 | 0.07 | 0.11 |
| Ho | 5.84 | 1.73 | 5.04 | 3.15 | 4.90 | 0.89 | 2.33 | 0.00 | 0.04 | 0.15 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 |
| Er | 17.7 | 4.69 | 14.8 | 9.22 | 13.2 | 1.55 | 6.18 | 0.02 | 0.06 | 0.30 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | 0.04 |
| Tm | 2.50 | 0.63 | 2.17 | 1.30 | 1.78 | 0.15 | 0.79 | 0.00 | 0.02 | 0.04 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Yb | 16.0 | 3.81 | 13.6 | 8.02 | 10.8 | 0.82 | 4.96 | 0.00 | 0.06 | 0.33 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.07 |
| Lu | 2.20 | 0.52 | 1.91 | 1.11 | 1.44 | 0.13 | 0.66 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| Hf | 1.03 | 1.26 | 1.82 | 0.71 | 1.64 | 0.19 | 0.81 | 0.01 | 0.10 | 0.30 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Ta | 0.35 | 0.23 | 0.63 | 0.09 | 0.67 | 0.05 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Pb | 0.05 | 0.41 | 0.66 | 0.34 | 0.27 | 0.12 | 1.22 | 0.07 | 0.05 | 0.14 | 0.08 | 0.17 | 0.03 | 0.08 | 0.33 |
| Th | 1.12 | 0.21 | 0.12 | 0.05 | 0.81 | 4.33 | 0.15 | 0.02 | 0.20 | 0.83 | 0.01 | 0.02 | 0.06 | 0.29 | 0.72 |
| U | 0.42 | 0.38 | 0.38 | 0.53 | 0.38 | 1.30 | 0.52 | 0.06 | 0.25 | 0.42 | 0.11 | 0.07 | 0.14 | 0.18 | 0.21 |
| LREE/HREE | 0.08 | 0.14 | 0.05 | 0.12 | 0.37 | 0.98 | 0.13 | 16.0 | 9.71 | 6.24 | 45.2 | 15.8 | 9.00 | 43.3 | 33.2 |
| La/Ho | 0.00 | 0.06 | 0.01 | 0.12 | 1.13 | 0.09 | 0.04 | 118 | 12.3 | 3.51 | 183 | 56.1 | 28.2 | 113 | 69.0 |
| Y/Ho | 38.0 | 32.0 | 37.7 | 40.0 | 37.7 | 29.9 | 34.3 | 43.4 | 32.7 | 30.7 | 7.92 | 22.5 | 30.4 | 50.5 | 29.2 |

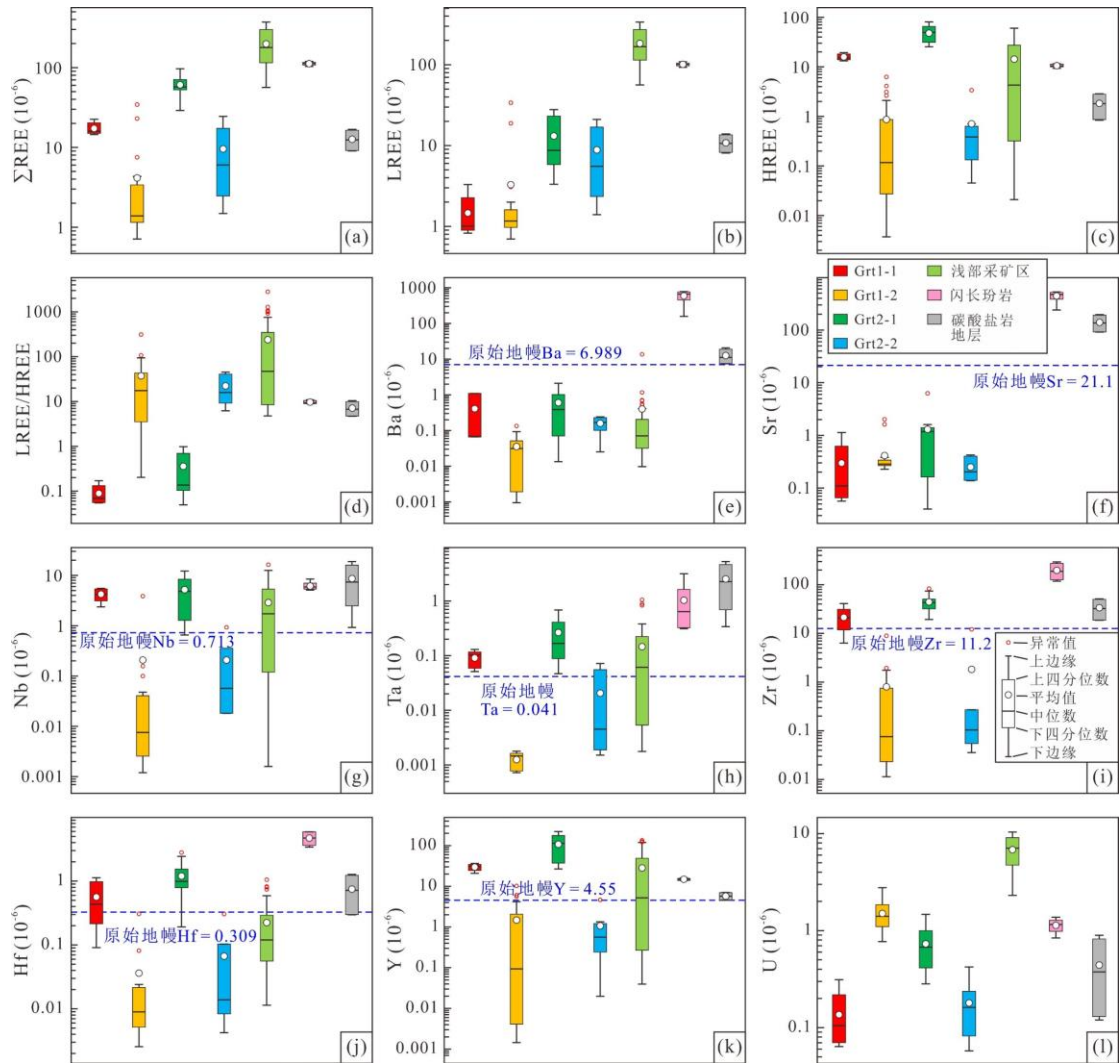


图 8 沂南金多金属矿床铜井矿区石榴子石微量元素含量箱型图 (原始地幔数据引自 Sun and McDonough, 1989; 其他前人数据来源同图 7)

Fig. 8 Box plot of garnet trace element contents from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit (Primitive mantle data from Sun and McDonough, 1989; other literature data sources are the same as in Figure 7)

4.4 石榴子石的 U-Pb 年代学

沂南金多金属矿床铜井矿区两件石榴子石样品 (TJ-1 和 TJ-2) 的 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 同位素定年测试结果见表 3 和图 9。

对样品 TJ-1 中石榴子石 (Grt1) 上的共计 30 个点位进行了 U-Pb 同位素分析, 结果显示, 其 Th 含量为 $0.00 \times 10^{-6} \sim 4.47 \times 10^{-6}$, U 含量为 $0.12 \times 10^{-6} \sim 4.54 \times 10^{-6}$, 对应的 Th/U 为 0.00~3.04 (表 3)。Grt1 的 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 变化于 0.4449~53.1186, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 介于 0.0220~0.4767, 所有数据点在 Tera-Wasserburg 图上呈线性分布, 构成一条较好的放射成因铅与普通铅混合线, 其下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $127 \pm 5 \text{ Ma}$ (MSWD=0.22) (图 9a)。采用 ^{207}Pb 校正法处理数据, 获得校正后的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $131 \pm 6 \text{ Ma}$ (MSWD=0.66; n=20) (图 9b)。

样品 TJ-2 中石榴子石 (Grt2) 的 15 个 U-Pb 同位素分析点结果显示, 其 Th 含量为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 21.68 \times 10^{-6}$, U 含量为 $0.12 \times 10^{-6} \sim 18.32 \times 10^{-6}$, 对应的 Th/U 为 0.31~4.48 (表 3)。Grt2 的 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 变化于 0.1774~40.5245, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 介于 0.0201~0.3504, 所有数据点在 Tera-

Wasserburg 图上呈线性分布，构成一条较好的放射成因铅与普通铅混合线，其下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $126 \pm 8 \text{ Ma}$ (MSWD = 0.61) (图 9c)。采用 ^{207}Pb 校正法处理数据，获得校正后的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $122 \pm 7 \text{ Ma}$ (MSWD = 0.62; n = 5) (图 9d)。

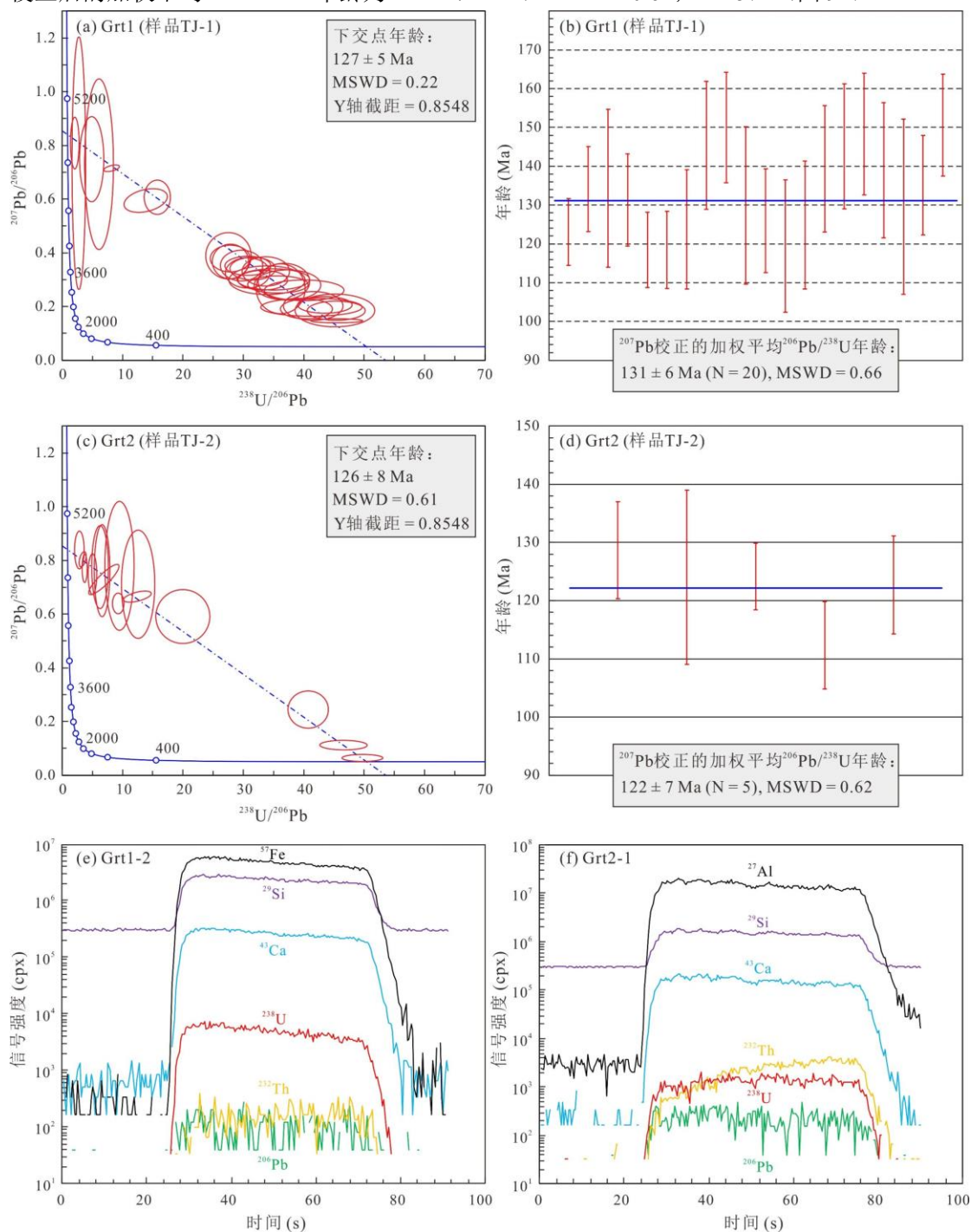


图 9 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石的原位 U-Pb 定年 (a~d) 及典型 LA-ICP-MS 时间分辨光谱图 (e~f)

Fig. 9 In situ U-Pb dating of garnet (a-d) and representative LA-ICP-MS time-resolved spectra (e-f) from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

表3 沂南金多金属矿床铜井矿区石榴子石的 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 定年测试结果

| 样品编号 | 含量 (10 ⁶) 及比值 | | | 同位素比值及误差 | | | | | | 同位素年龄及误差 | | |
|-------------------------------------|---------------------------|------|------|--------------------------------------|--------|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|--------|----------|---------------------|----|
| | Th | U | Th/U | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb | 1σ | ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U | 1σ | ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U | 1σ | rho | ²⁰⁷ Pb 校 | |
| | | | | | | | | | | | 正的 | 1σ |
| ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U | | | | | | | | | | | | |
| TJ-1(Grt1) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.13 | 0.21 | 0.61 | 0.3644 | 0.0963 | 53.1186 | 12.6682 | 0.4767 | 0.1073 | 0.9437 | - | - |
| 2 | 0.26 | 0.12 | 2.11 | 0.0538 | 0.0264 | 21.1358 | 6.3657 | 0.2049 | 0.0547 | 0.8858 | - | - |
| 3 | 0.01 | 4.09 | 0.00 | 0.1485 | 0.0320 | 0.4449 | 0.0315 | 0.0220 | 0.0014 | 0.8733 | 123 | 9 |
| 4 | 0.01 | 3.10 | 0.00 | 0.1696 | 0.0401 | 0.6497 | 0.0936 | 0.0247 | 0.0017 | 0.4883 | 134 | 11 |
| 5 | 0.00 | 2.32 | 0.00 | 0.1543 | 0.0520 | 0.6591 | 0.1157 | 0.0242 | 0.0032 | 0.7614 | 134 | 20 |
| 6 | 0.01 | 3.43 | 0.00 | 0.1651 | 0.0484 | 0.6697 | 0.1275 | 0.0240 | 0.0019 | 0.4122 | 131 | 12 |
| 7 | 0.01 | 3.69 | 0.00 | 0.1760 | 0.0397 | 0.5602 | 0.0807 | 0.0220 | 0.0015 | 0.4865 | 118 | 10 |
| 8 | 0.25 | 0.17 | 1.46 | 0.0964 | 0.0452 | 16.5480 | 6.3949 | 0.1643 | 0.0425 | 0.6699 | - | - |
| 9 | 0.33 | 1.30 | 0.26 | 1.3136 | 0.2833 | 12.0742 | 1.2176 | 0.1224 | 0.0130 | 0.9954 | - | - |
| 10 | 4.47 | 1.47 | 3.04 | 0.5450 | 0.0949 | 5.3196 | 0.6096 | 0.0636 | 0.0058 | 0.7919 | - | - |
| 11 | 0.05 | 0.13 | 0.42 | 0.1560 | 0.0660 | 36.5687 | 18.2731 | 0.3616 | 0.0948 | 0.5248 | - | - |
| 12 | 0.73 | 0.51 | 1.43 | 0.1175 | 0.0427 | 5.9178 | 0.9597 | 0.0721 | 0.0124 | 0.9586 | - | - |
| 13 | 0.18 | 4.54 | 0.04 | 0.2047 | 0.0367 | 0.6547 | 0.0788 | 0.0230 | 0.0016 | 0.5704 | 118 | 10 |
| 14 | 0.02 | 2.22 | 0.01 | 0.3358 | 0.0615 | 1.2374 | 0.1435 | 0.0301 | 0.0025 | 0.7059 | 124 | 15 |
| 15 | 0.01 | 2.30 | 0.00 | 0.1692 | 0.0492 | 1.0339 | 0.1714 | 0.0268 | 0.0026 | 0.5915 | 145 | 17 |
| 16 | 0.01 | 1.76 | 0.00 | 0.2148 | 0.0449 | 1.3524 | 0.1790 | 0.0296 | 0.0023 | 0.5799 | 150 | 14 |
| 17 | 0.00 | 1.79 | 0.00 | 0.2811 | 0.0953 | 1.1846 | 0.1692 | 0.0286 | 0.0032 | 0.7912 | 130 | 20 |
| 18 | 0.10 | 3.43 | 0.03 | 0.1363 | 0.0398 | 0.5662 | 0.1350 | 0.0221 | 0.0021 | 0.4024 | 126 | 13 |
| 19 | 0.00 | 2.61 | 0.00 | 0.2509 | 0.0521 | 0.8940 | 0.1302 | 0.0250 | 0.0027 | 0.7453 | 119 | 17 |
| 20 | 0.01 | 1.88 | 0.00 | 0.2127 | 0.0463 | 1.4568 | 0.2035 | 0.0325 | 0.0026 | 0.5660 | - | - |
| 21 | 0.00 | 2.97 | 0.00 | 0.3699 | 0.0633 | 1.5769 | 0.1660 | 0.0325 | 0.0026 | 0.7706 | 125 | 16 |
| 22 | 0.00 | 1.84 | 0.00 | 0.2257 | 0.0434 | 1.0880 | 0.1303 | 0.0280 | 0.0026 | 0.7742 | 139 | 16 |
| 23 | 0.01 | 2.17 | 0.01 | 0.3434 | 0.0621 | 1.8182 | 0.2466 | 0.0359 | 0.0026 | 0.5314 | 145 | 16 |
| 24 | 0.01 | 2.38 | 0.00 | 0.2636 | 0.0576 | 1.4915 | 0.1707 | 0.0317 | 0.0025 | 0.6904 | 148 | 16 |
| 25 | 0.01 | 2.23 | 0.01 | 0.3656 | 0.0736 | 1.8714 | 0.2186 | 0.0359 | 0.0028 | 0.6663 | 139 | 17 |
| 26 | 0.08 | 1.67 | 0.05 | 0.2236 | 0.0502 | 1.6363 | 0.2191 | 0.0337 | 0.0026 | 0.5868 | - | - |
| 27 | 0.01 | 2.18 | 0.00 | 0.2991 | 0.0999 | 1.2119 | 0.2067 | 0.0295 | 0.0036 | 0.7181 | 130 | 23 |
| 28 | 0.01 | 2.53 | 0.00 | 0.2368 | 0.0802 | 1.0127 | 0.2455 | 0.0276 | 0.0020 | 0.3039 | 135 | 13 |
| 29 | 0.02 | 2.51 | 0.01 | 0.1556 | 0.0390 | 1.0995 | 0.1871 | 0.0272 | 0.0021 | 0.4506 | 151 | 13 |
| 30 | 0.02 | 1.28 | 0.02 | 0.1384 | 0.0390 | 1.9455 | 0.3352 | 0.0363 | 0.0033 | 0.5226 | - | - |
| TJ-2(Grt2) | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.47 | 1.50 | 0.31 | 0.7045 | 0.0905 | 9.5367 | 0.7520 | 0.1080 | 0.0073 | 0.8628 | 129 | 8 |
| 2 | 1.74 | 1.09 | 1.59 | 0.6358 | 0.0699 | 20.6659 | 2.3939 | 0.2000 | 0.0189 | 0.8174 | - | - |
| 3 | 0.06 | 0.12 | 0.53 | 0.2942 | 0.0619 | 40.5245 | 7.8656 | 0.3504 | 0.0651 | 0.9577 | - | - |
| 4 | 2.30 | 0.77 | 3.00 | 0.8981 | 0.2583 | 17.0888 | 3.3698 | 0.1601 | 0.0235 | 0.7449 | - | - |
| 5 | 0.42 | 0.92 | 0.46 | 0.7514 | 0.1653 | 15.8995 | 3.1310 | 0.1513 | 0.0196 | 0.6574 | 124 | 15 |
| 6 | 0.35 | 0.60 | 0.58 | 0.8818 | 0.1036 | 28.4416 | 2.5194 | 0.2676 | 0.0205 | 0.8641 | - | - |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|-----|---|
| 7 | 0.36 | 0.37 | 0.98 | 0.2083 | 0.0544 | 11.3445 | 2.9998 | 0.1055 | 0.0179 | 0.6413 | - | - |
| 8 | 0.43 | 1.29 | 0.34 | 0.5361 | 0.1064 | 7.3661 | 0.8375 | 0.0803 | 0.0099 | 0.9888 | - | - |
| 9 | 0.27 | 0.46 | 0.59 | 0.3682 | 0.1203 | 14.5653 | 2.8602 | 0.1450 | 0.0347 | 0.9920 | - | - |
| 10 | 6.07 | 1.35 | 4.48 | 0.1765 | 0.0735 | 4.0786 | 0.7588 | 0.0501 | 0.0074 | 0.7943 | - | - |
| 11 | 1.62 | 0.97 | 1.67 | 0.2691 | 0.0812 | 7.8013 | 1.8438 | 0.0796 | 0.0115 | 0.6106 | - | - |
| 12 | 1.34 | 1.50 | 0.90 | 0.9046 | 0.1073 | 32.7955 | 3.4139 | 0.2958 | 0.0333 | 0.9808 | - | - |
| 13 | 21.13 | 14.12 | 1.50 | 0.0752 | 0.0152 | 0.1774 | 0.0248 | 0.0201 | 0.0009 | 0.3234 | 124 | 6 |
| 14 | 8.92 | 10.27 | 0.87 | 0.1944 | 0.0391 | 0.3307 | 0.0400 | 0.0215 | 0.0012 | 0.4809 | 112 | 8 |
| 15 | 21.68 | 18.32 | 1.18 | 0.2242 | 0.0303 | 0.8286 | 0.1627 | 0.0246 | 0.0013 | 0.2765 | 123 | 8 |

注： ^{207}Pb 校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄中“-”代表普通Pb含量太高的样品，无法获得准确的校正年龄。

5 讨论

5.1 矽卡岩矿化年龄及成矿时代

石榴子石中U元素的赋存状态对其U-Pb定年结果的准确性至关重要(Duan et al., 2020; 王潇逸等, 2022), 前人研究发现, U元素在石榴子石中可能存在以下四种赋存状态(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; Duan et al., 2020): ①含铀矿物包裹体(如晶质铀矿、锆石、独居石等); ②含铀纳米粒子; ③矿物/晶体表面吸附; ④类质同象进入矿物晶格。当U元素以含铀矿物包裹体形式赋存于石榴子石中, 将对其U-Pb定年造成显著干扰(Dewolf et al., 1996); 反之, 不发育含铀包裹体且U元素主要存在于矿物晶格的石榴子石可作为理想的测年对象(Deng et al., 2017; Duan et al., 2020; Li et al., 2024)。尽管沂南铜井矿区的石榴子石中发育少量其他矿物的包裹体(如透辉石、磁铁矿等), 但用于本次U-Pb定年的石榴子石均开展了详细的岩相学观察和BSE显微拍照(图4~图5), 以保证所有定年分析点避开其他矿物包裹体。此外, 在LA-ICP-MS时间分辨光谱图中(图9e~f), 用于定年的石榴子石样品均显示稳定且平直的 ^{238}U 信号曲线, 样品的 ^{206}Pb 和 ^{232}Th 信号也整体较为平稳, 且这三个元素的信号曲线与石榴子石的主量元素(Ca、Si、Al、Fe)信号曲线平行。这一方面排除了石榴子石深部可能存在的含铀包裹体或含铀纳米粒子, 另一方面指示样品中的U元素可能主要赋存于石榴子石晶格中(Deng et al., 2017; Duan et al., 2020)。再者, 各世代石榴子石中U含量与HREE缺乏明显的正相关关系(表3), 说明矿物表面吸附对U含量的贡献有限(Smith et al., 2004; Deng et al., 2017)。因此, 铜井矿区石榴子石中的U元素主要以类质同象的形式赋存于矿物晶格中, 这为下一步通过U-Pb定年厘定其形成年龄提供了必要的前提。

由于石榴子石通常含有一定含量的普通铅(Duan et al., 2020; 王潇逸等, 2022), 因此本文采用Tera-Wasserburg图解法和 ^{207}Pb 校正法来进行样品普通铅的校正(图9; Deng et al., 2017; Duan et al., 2020)。在Tera-Wasserburg图中, 样品TJ-1石榴子石(Grt1)普通铅不一致线与协和线的下交点年龄为 $127 \pm 5 \text{ Ma}$ (图9a), 与 ^{207}Pb 法校正后的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄($131 \pm 6 \text{ Ma}$)在误差范围内一致(图9b), 表明Grt1的形成年龄为 127 Ma 左右。同理, 样品TJ-2的石榴子石(Grt2)在Tera-Wasserburg图中的下交点年龄为 $126 \pm 8 \text{ Ma}$ (图9c), 其 ^{207}Pb 法校正后的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $122 \pm 7 \text{ Ma}$ (图9d), 两者在误差范围内一致, 代表Grt2的结晶年龄(约 126 Ma)。因此, 沂南金多金属矿床铜井矿区深部矽卡岩矿化的年龄为 $127 \sim 126 \text{ Ma}$, 形成于早白垩世。

前人对铜井矿区地表露头及浅部巷道揭露的石榴子石矽卡岩开展了U-Pb年代学研究, 获得石榴子石的U-Pb年龄为 $127 \pm 3 \sim 126 \pm 7 \text{ Ma}$ (Duan et al., 2020)。此外, SHRIMP/LA-ICP-MS锆石U-Pb定年结果显示, 铜井杂岩体的成岩年龄为 $129 \sim 126 \text{ Ma}$ (Xu et al., 2004;

王永等, 2011; Guo et al., 2014; Duan et al., 2020)。这些浅部矿化与成岩年龄与本文获得的深部矿化年龄高度一致, 共同表明沂南铜井矿区金多金属矿成矿年龄的上限为 127 Ma 左右, 是早白垩世岩浆-热液活动的产物。

5.2 石榴子石中稀土元素替代机制

与 U 元素类似, 稀土元素在石榴子石中主要可能存在三种赋存状态 (McIntire, 1963): ①含稀土的微米级矿物包裹体或纳米级粒子; ②矿物表面吸附; ③类质同象进入矿物晶格 (即呈固溶体形式)。本次岩相学、BSE 及能谱研究未发现铜井矿区石榴子石中发现明显的稀土矿物包裹体 (如磷钇矿、独居石、氟碳铈矿等), 其微量元素分析点也均避开其他矿物, 排除了矿物表面微米级含稀土矿物包裹体对其稀土含量的影响。表面吸附成因的稀土元素主要位于石榴子石矿物表面或裂隙中 (McIntire, 1963), 因此石榴子石不同剥蚀深度的稀土元素含量会存在明显差异。但是, 在 LA-ICP-MS 时间分辨光谱图中 (图 10a~d), 各世代石榴子石的稀土元素信号均十分平稳, 表明表面吸附对样品中的稀土元素含量贡献较弱, 同时也排除了石榴子石深部可能存在的含稀土包裹体或纳米粒子 (Li et al., 2024)。此外, 这些平稳的稀土元素信号与 Si、Ca 等主量元素信号完全平行, 也指示稀土元素主要呈固溶体形式赋存于石榴子石晶格中, 这与近年来前人对国内外矽卡岩型矿床石榴子石的研究结论一致 (李方兰等, 2023; Li et al., 2024)。

石榴石的化学通式为 $X_3Y_2Z_3O_{12}$, 其中 X 位对应十二面体配位场, 主要由二价阳离子 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等) 占据; Y 位对应八面体配位场, 由三价阳离子 (如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等) 占据; Z 位对应四面体配位场, 主要被硅 (Si) 占据 (Gaspar et al., 2008)。由于受离子半径的约束, 稀土元素以类质同象形式进入石榴子石晶格通常替代 X 位上的二价阳离子 (Gaspar et al., 2008)。这个过程还需要保持电价守恒, 因此 Eu^{2+} 可直接替代石榴子石晶格中的 X^{2+} 位, 而其他稀土元素的三价阳离子 (REE^{3+}) 主要通过以下四种机制进入晶格 (Enami et al., 1995; Quartieri et al., 1999; McIntire, 1963; Smith et al., 2004; Carlson et al., 2014):

$$[REE^{3+}]_{VIII} + [A^+]_{VIII} = 2[X^{2+}]_{VIII} \quad (\text{式中, } A^+ \text{ 通常为 } Na^+) \quad (1)$$

$$[REE^{3+}]_{VIII} + [B^{2+}]_{VI} = [X^{2+}]_{VIII} + [Y^{3+}]_{VI} \quad (\text{式中, } B^{2+} \text{ 通常为 } Mg^{2+}、Mn^{2+} \text{ 或 } Fe^{2+}) \quad (2)$$

$$[REE^{3+}]_{VIII} + [C^{3+}]_{IV} = [X^{2+}]_{VIII} + [Z^{4+}]_{IV} \quad (\text{式中, } C^{3+} \text{ 通常为 } Al^{3+} \text{ 或 } Fe^{3+}) \quad (3)$$

$$2[REE^{3+}]_{VIII} + [\square]_{VIII} = 3[X^{2+}]_{VIII} \quad (\text{式中, } \square \text{ 代表 X 位上的空缺}) \quad (4)$$

电子探针数据显示, 沂南铜井矿区的石榴子石具有极低的 Na 含量 (绝大部分数据低于检出限, 表 1), 表明样品中的稀土元素不是通过机制 (1) 进入矿物晶格。Grt1-1 的 ΣREE 与 Mn^{2+} 呈正相关 (图 10e), 而与其他离子的相关性较差 (图 10f~i), 表明 Grt1-1 中的稀土元素可能是通过机制 (2) 进入晶格。同理, Grt1-2 的 ΣREE 与 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 呈正相关 (图 10f、g), 而与其他离子的相关性较差或呈负相关, 指示机制 (2) 和 (4) 可能是其稀土元素的主要替代机制。Grt2-1 的 ΣREE 与 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均呈正相关 (图 10e、h、i), 而与 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 呈负相关 (图 10f、g), 表明机制 (2) 和 (3) 对 Grt2-1 中稀土元素进入矿物晶格均有贡献。对于 Grt2-2, 其 ΣREE 与各离子的相关性整体较差, 稀土含量相对高的数据点显示与 Mn^{2+} 的正相关关系 (图 10e), 指示 Grt2-2 中的部分稀土元素可能通过机制 (2) 进入晶格。上述正相关关系的决定系数 (R^2 , 即相关系数的平方) 介于 0.41~0.90, 表明研究区石榴子石中的稀土元素组成不仅仅受控于晶体化学, 还受到了其他因素 (如成矿流体的物理化学条件和源区组成) 的制约 (Gaspar et al., 2008; Dziggel et al., 2009; Tian et al., 2019)。

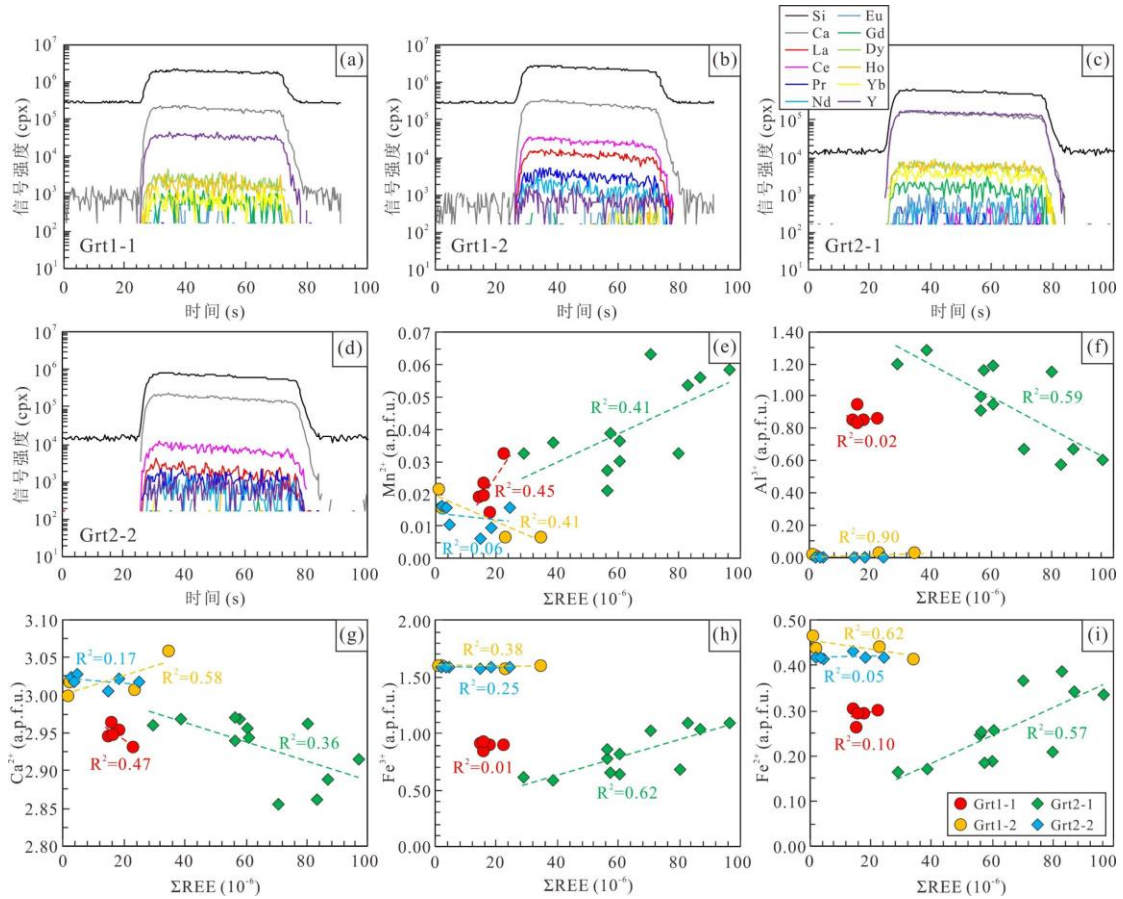


图 10 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石的稀土元素 LA-ICP-MS 时间分辨光谱图 (a~d) 及与 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的相关性图 (e~i)

Fig. 10 LA-ICP-MS time-resolved spectra of REEs (a-d) and correlation diagrams between ΣREE with Mn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , and Fe^{2+} (e-i) for garnet from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

5.3 对成矿流体来源的指示

Y 和 Ho 元素不仅具有相同的离子电价且离子半径也几乎完全相同 ($[Y^{3+}]_{VIII} = 1.019 \text{ \AA}$, $[Ho^{3+}]_{VIII} = 1.015 \text{ \AA}$; Shannon, 1976), 因此 Y 和 Ho 在大多数地质过程中具有相似的地球化学行为, Y/Ho 值也通常作为示踪成矿流体来源和演化的可靠指标 (Bau and Dulski, 1995; Xing et al., 2025)。同理, 受镧系收缩的影响, Y 和所有 REE 元素的离子半径均相似 ($[REE^{3+}]_{VIII} = 0.997 \sim 1.160$; Shannon, 1976), 因此封闭系统或来源相同的流体中结晶的石榴子石的 Y 和 ΣREE 通常呈现较好的正相关关系, 若两者正相关性不强或有数据点偏离该线性变化趋势时, 则可能反映系统的开放及外部流体的混入 (Gaspar et al., 2008; Park et al., 2017)。

沂南铜井矿区 Grt1-1 的 Y/Ho 值为 25.7~29.7 (平均值 28.2), 略高于矿区成矿岩体闪长玢岩 (平均值 27.7) 和球粒陨石的 Y/Ho 值 (27.7) (图 11a), 表明其成矿流体主要来源于闪长玢岩派生的岩浆流体 (Xing et al., 2025)。Grt1-1 在 Y/Ho-La/Ho 图解中的水平分布 (图 11a) 及显示的 Y- ΣREE 正相关性 (图 11b) 也表明其结晶于封闭的流体系统, 无外来流体的混入 (Bau and Dulski, 1995; Park et al., 2017)。与之相反, Grt1-2 显示变化范围较大的 Y/Ho 值 (0.91~68.7), 其部分样品点在 Y- ΣREE 图解中偏离线性正相关变化趋势 (图 11b), 表明 Grt1-2 结晶过程中可能有少量外部流体 (如大气降水) 的混入 (Xing et al., 2025)。Grt2-1 含有一定变化范围的 Y/Ho 值 (29.9~40.0), 其数据点在 Y/Ho-La/Ho 图解中大致呈水平分布, 介于成矿岩体与碳酸盐岩围岩之间 (图 11a), 指示其成矿流体来源于岩浆水, 并与围岩发生了水-岩反应; 其大部分数据点的 Y 和 ΣREE 也显示较好的正相关性, 但有部

分数据点偏离该线性变化趋势(图 11b),表明 Grt2-1 形成时有部分外部流体(如大气降水)的混入。同理, Grt2-2 显示变化范围较大的 Y/Ho 值(7.92~50.5),其 Y 和 ΣREE 的相关性也较差,指示 Grt2-2 形成于开放的流体系统,其成矿流体来源于岩浆水与外部流体(如大气降水)的混合(Park et al., 2017; Xing et al., 2025)。

需要说明的是,上述提到的外部流体很有可能为大气降水,主要依据如下:①矿区四个世代石榴子石的 ΣREE 和其他微量元素(大离子亲石元素和高场强元素)均呈现协同性变化(图 8),Grt1-2 和 Grt2-2 的绝大部分微量元素均明显低于 Grt1-1 和 Grt2-1,这可能与大气降水混入之后的流体稀释作用有关(Dziggel et al., 2009; Xing et al., 2025);②前人 H-O 同位素研究显示,矿区的成矿流体来源于岩浆水与大气降水的混合,且在矽卡岩期就有大气降水的混入(Zhang et al., 2011; Cai et al., 2023);③大气降水的混入会引起成矿流体物理化学性质的变化(如氧逸度、pH 值以及水岩比等),这在研究区四个世代石榴子石中也有所响应(具体见下两节讨论)。

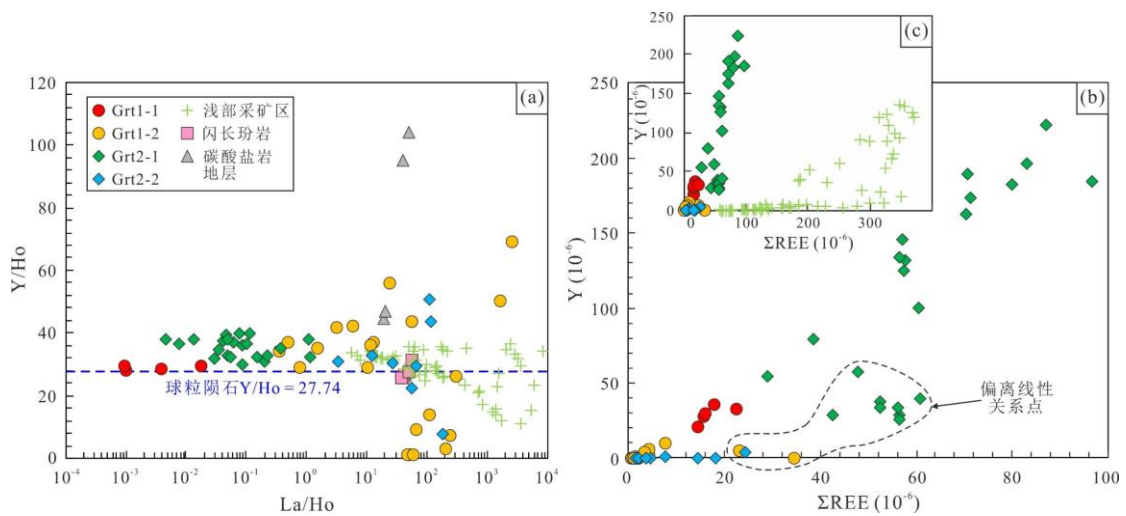


图 11 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石的 Y/Ho-La/Ho 和 Y- ΣREE 图解(球粒陨石数据引自 Sun and McDonough, 1989; 其他前人数据来源同图 7)

Fig. 11 Plots of Y/Ho vs. La/Ho and Y vs. ΣREE for garnet from the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit (Chondrite data from Sun and McDonough, 1989; other literature data sources are the same as in Figure 8)

5.4 对成矿流体物理化学条件的指示

在矽卡岩型矿床中,石榴子石可完整记录成矿早期的物理化学条件与流体成分演化过程(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008)。大量研究表明,石榴子石的主微量元素特征能够反映成矿流体的关键参数,如氧逸度、pH 值以及水岩比等(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008; Dziggel et al., 2009; Zhai et al., 2014; Zhang et al., 2017; Li et al., 2024; Xing et al., 2025)。

5.4.1 氧逸度 ($f\text{O}_2$)

实验研究发现,钙铝榴石-钙铁榴石固溶体系列的形成与其所处的氧化还原环境密切相关,且钙铁榴石(富 Fe^{3+})通常形成于较高的氧逸度环境,而钙铝榴石(富 Fe^{2+})则倾向于在较低的氧逸度环境中结晶(Smith et al., 2004)。沂南铜井矿区 Grt1-1 的钙铁榴石端元组分占 47.48%~52.86%(平均值 51.44%),明显低于 Grt1-2(98.37%~99.52%,平均值 98.93%),同一颗石榴子石上也显示类似的变化趋势(图 4c),表明 Grt1-1 结晶于较低的氧逸度环境,而 Grt1-2 形成于较高的氧逸度环境,这与两者的界线附近可见大量细粒磁铁矿发育的岩相学特征相一致(图 4b)。同理, Grt2-2 比 Grt2-1 显示更高的钙铁榴石端元组分占比(图 4~图 6),指示 Grt2-2 形成时的氧逸度要高于 Grt2-1。与 Grt2-2 共生的磁铁矿、镜铁矿等氧化

物的出现也支持这一观点。此外,石榴子石的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 值可更直观地定量表征其形成的氧化还原状态。Grt1-2 和 Grt2-2 的 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 值(均值分别为 0.78 和 0.79)均高于 Grt1-1 和 Grt2-1 (均值分别为 0.76 和 0.77)(表 1),也支持上述观点。

值得注意的是,与 U^{6+} 相比(0.73 Å), U^{4+} 的半径(1.00 Å)更接近于 Ca^{2+} (1.12 Å)(Shannon, 1976),因此部分学者认为石榴子石中的 U 含量与其结晶时的氧逸度呈反比(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008)。但在沂南铜井矿区, Grt1-2 的 U 含量明显高于 Grt1-1(图 8l),这与前面得出的 Grt1-2 形成于较高氧逸度环境的结论相矛盾。Duan 等(2020)对研究区浅部勘探工程中石榴子石的研究也发现 U 含量与钙铁榴石端元组分呈正比的现象。类似的现象也越来越多地报道于其他矽卡岩型矿床中(Deng et al., 2017; Xing et al., 2025)。近年来,前人通过 X 射线吸收光谱和分子动力学模拟,发现一定条件下富铁石榴子石中的 U 主要为+5 价和+6 价的混合态(Guo et al., 2016),这对过度简化的 U^{4+}/U^{6+} 氧化还原模型提出了挑战。因此,在缺乏直接价态证据的情况下,仅凭 U 含量来限定石榴子石结晶时的氧化还原状态需要慎重(Xing et al., 2025)。

5.4.2 酸碱度(pH 值)

已有研究表明,矽卡岩型矿床形成过程中,石榴子石中稀土元素的分馏作用与流体的 pH 值密切相关(Gaspar et al., 2008; Li et al., 2024)。在酸性或弱酸性流体条件下,结晶的石榴子石通常显示 LREE 富集、HREE 亏损的稀土配分曲线,并伴有 Eu 正异常;在近中性流体中形成的石榴子石的稀土元素配分曲线则呈 LREE 亏损、HREE 富集,并含有负 Eu 异常或无异常(Gaspar et al., 2008)。此外,流体成分对稀土元素的分配也有较大的影响,其中又以卤族元素(F、Cl)最为明显,例如 Cl⁻能与 Eu 形成 $EuCl_2^{4+}$ 络合物而流体呈明显的 Eu 正异常(Tian et al., 2019; Li et al., 2024)。

沂南铜井矿区 Grt1-1 的所有样品均呈现明显的 LREE 亏损、HREE 平坦且相对富集的“左倾”特征,且发育弱的负 Eu 异常(图 7a),指示其形成于近中性的流体环境。同理, Grt1-2 整体显示 LREE 富集、HREE 相对亏损的“右倾”特征,并发育强烈的正 Eu 异常(图 7b),少数样品的 LREE/HREE 小于 1(图 8d),表明其结晶于近中性-弱酸性的流体环境。Grt2-1 的稀土配分曲线与 Grt1-1 相似,呈现明显的 LREE 亏损、HREE 富集及弱 Eu 异常特征(图 7c),指示其形成于近中性的流体环境。对于 Grt2-2,其轻重稀土分异明显(图 8d),显示 LREE 富集、HREE 相对亏损的“右倾”特征,并发育弱正 Eu 异常(图 7d),表明其结晶于弱酸性-酸性的流体环境。

此外, Grt1-2 呈现出显著的正 Eu 异常(图 7b),与矿区浅部勘探工程中石榴子石的特征相似(Duan et al., 2020),表明此时成矿流体可能具有富 Cl 的特征(Tian et al., 2019; Li et al., 2024),这有利于成矿流体不断从岩浆中萃取 Cu、Au 等成矿元素,并与之形成络合物发生迁移,进而在合适部位成矿。

5.4.3 水岩比与结晶条件

水岩反应是矽卡岩型矿床成矿作用的重要过程,对热液接触交代作用的方式和石榴子石的结晶有重要的控制作用(Gaspar et al., 2008),主要通过水岩比(W/R)这一参数来进行表征。前人研究表明,封闭的流体系统往往具有较低的 W/R 值,此时流体的交代方式以扩散交代作用为主,矿物的结晶速率较慢,振荡环带通常不发育;相反,在开放系统中,流体的 W/R 值较高,促使渗滤交代作用占主导地位,此环境下矿物结晶速率较快,石榴子石易形成明显的振荡环带(Smith et al., 2004; Gaspar et al., 2008)。此外,高 W/R 值的流体也有利于富铁石榴子石的生成(王潇逸等, 2022)。

在沂南铜井矿区, Grt1-1 不发育明显的振荡环带(图 4a),表明其形成于低 W/R 值、封闭的流体系统,在扩散交代作用下缓慢结晶形成。前述 Y/Ho 和 Y-ΣREE 相关性分析也指示其结晶于封闭的流体系统(图 11)。Grt1-2 的振荡环带也不发育(图 4b),但前述成矿

流体来源研究显示其结晶时有少量外部流体（如大气降水）的混入（图 11），其较高的 Fe 含量也指示其结晶时的 W/R 值高于 Grt1-1（图 4c），因此，Grt1-2 可能形成于中等 W/R 值、封闭-开放的流体系统，流体交代方式为扩散-渗滤交代作用。与之相反，Grt2-1 和 Grt2-2 发育明显的振荡环带（图 4d、e），表明两者形成于高 W/R 值、开放的流体系统，此时的成矿流体以渗滤交代作用为主，矿物迅速结晶，石榴子石发育大量生长环带。前述成矿流体来源研究显示，两者结晶时成矿流体系统不封闭，有外部流体（如大气降水）的混入（图 11b），也支持上述观点。此外，Grt2-2 相对于 Grt2-1 更加富 Fe（图 4f），指示其形成时的 W/R 比值更高；Grt2-2 变化范围较大的 Y/Ho 值也支持这一观点（图 11a）。值得说明的是，研究区浅部勘探工程中的石榴子石也发育明显的振荡环带（Duan et al., 2020），其在 Y/Ho-La/Ho 图解中杂乱分布的数据点以及 Y 与 Σ REE 较差的相关性（图 11），与 Grt2-2 类似，表明浅部的成矿流体系统也以高水岩比、开放系统为主。

5.5 石榴子石的生长模式及成矿流体的演化

基于上述成矿时代、成矿流体来源及成矿物理化学条件的综合分析，本文构建了沂南金多金属矿床铜井矿区石榴子石的生长模式（图 12）。

在早白垩世，由于古太平洋板块的西向俯冲和回撤，软流圈地幔发生上涌，导致鲁西下部的富集岩石圈地幔发生部分熔融，形成沂南矿床的铜井杂岩体及其中的闪长玢岩（129~126 Ma；Xu et al., 2004；王永等，2011；Guo et al., 2014；Duan et al., 2020）。随着成矿流体从闪长玢岩中饱和分离，沿着岩体与碳酸盐岩的界面发生接触交代作用，形成典型的矽卡岩型矿化，并发育四个世代的石榴子石（Grt1-1 到 Grt2-2；127~126 Ma）。由于埋藏较深，初始的成矿系统以封闭为主，W/R 值较低，成矿流体主要为扩散交代作用，形成环带不发育的 Grt1-1 和共生的透辉石（图 12a）。此时成矿流体的氧逸度相对较低、近中性，因此 Grt1-1 的钙铁榴石端元组分占比较低，且显示 LREE 亏损、HREE 相对富集的稀土配分模式（图 6 和图 7a）。由于 Grt1-1 的结晶以及成矿流体与碳酸盐岩持续反应产生大量 CO₂，导致流体的 pH 值降低、围岩的孔隙度升高甚至产生小规模水压致裂（图 12b；Tian et al., 2019；李方兰等，2023）。这一方面促使成矿流体系统从封闭向开放过渡，W/R 值升高，流体交代方式也从扩散交代向渗滤交代过渡，另一方面为大气降水的加入提供了通道，导致成矿流体的氧逸度升高，从而形成环带不发育、钙铁榴石端元组分占比较高的 Grt1-2 和共生的细粒磁铁矿（图 4b）。此时的成矿流体由于物理化学条件的改变，对早形成的 Grt1-1 发生了交代溶蚀，Grt1-2 则大多包裹 Grt1-1 生长（图 4a~b）。Grt1-2 显示的 LREE 富集、HREE 亏损的稀土配分曲线也与此时代成矿流体的 pH 降低而呈弱酸性相吻合（图 12b）。此外，Grt1-2 的 Σ REE 明显低于 Grt1-1（图 8a），这可能是 Grt1-1 结晶时的大量消耗和少量大气降水的混入稀释这两个因素共同导致的（Dziggel et al., 2009）。

Grt1-2 的结晶进一步提高了围岩的孔隙度，成矿流体系统完全转为开放，并伴随着第二期岩浆水的注入，在早期透辉石-石榴子石矽卡岩上部形成石榴子石矽卡岩（图 12c）。新注入的岩浆水与 Grt1-1 结晶时的成矿流体类似，具有较低的氧逸度和近中性的特征，因此 Grt2-1 的钙铁榴石端元组分占比较低，并显示 LREE 亏损、HREE 相对富集的稀土配分模式（图 6 和图 7c）。由于系统转为开放，成矿流体的 W/R 值继续升高，渗滤交代作用占主导，石榴子石的结晶速率较快，形成颗粒粗大、振荡环带发育的 Grt2-1（图 12c）。粗粒 Grt2-1 的大量结晶会促使大规模水压致裂的发生及更高比例大气降水的混入（图 12d），导致成矿流体发生沸腾（Tian et al., 2019）。前人流体包裹体的研究也支持石榴子石形成时发生了流体沸腾（Zhang et al., 2011；Cai et al., 2023）。这一过程导致成矿流体的 W/R 值和氧逸度升高，形成振荡环带发育、钙铁榴石端元组分占比较高的 Grt2-2 和共生的磁铁矿、镜铁矿等氧化物（图 3~图 5）。有大气降水混入的渗滤交代作用，在开放系统中会产生弱酸性 pH 值的流体（Li et al., 2024），因此 Grt2-2 显示 LREE 富集、HREE 亏损的稀土配分曲线（图 7d）。

此外，高比例大气降水的混入也导致 Grt2-2 具有较低的 ΣREE 含量（图 8a）。此时成矿流体高氧逸度、发育流体沸腾的特征，也有利于后续磁铁矿的大量沉淀，并在石榴子石砂卡岩上部形成绿帘石-磁铁矿砂卡岩（图 12d）。

综上所述，研究区四个世代的石榴子石是两期岩浆水脉动式侵入及不同比例大气降水混入的产物（图 12）。

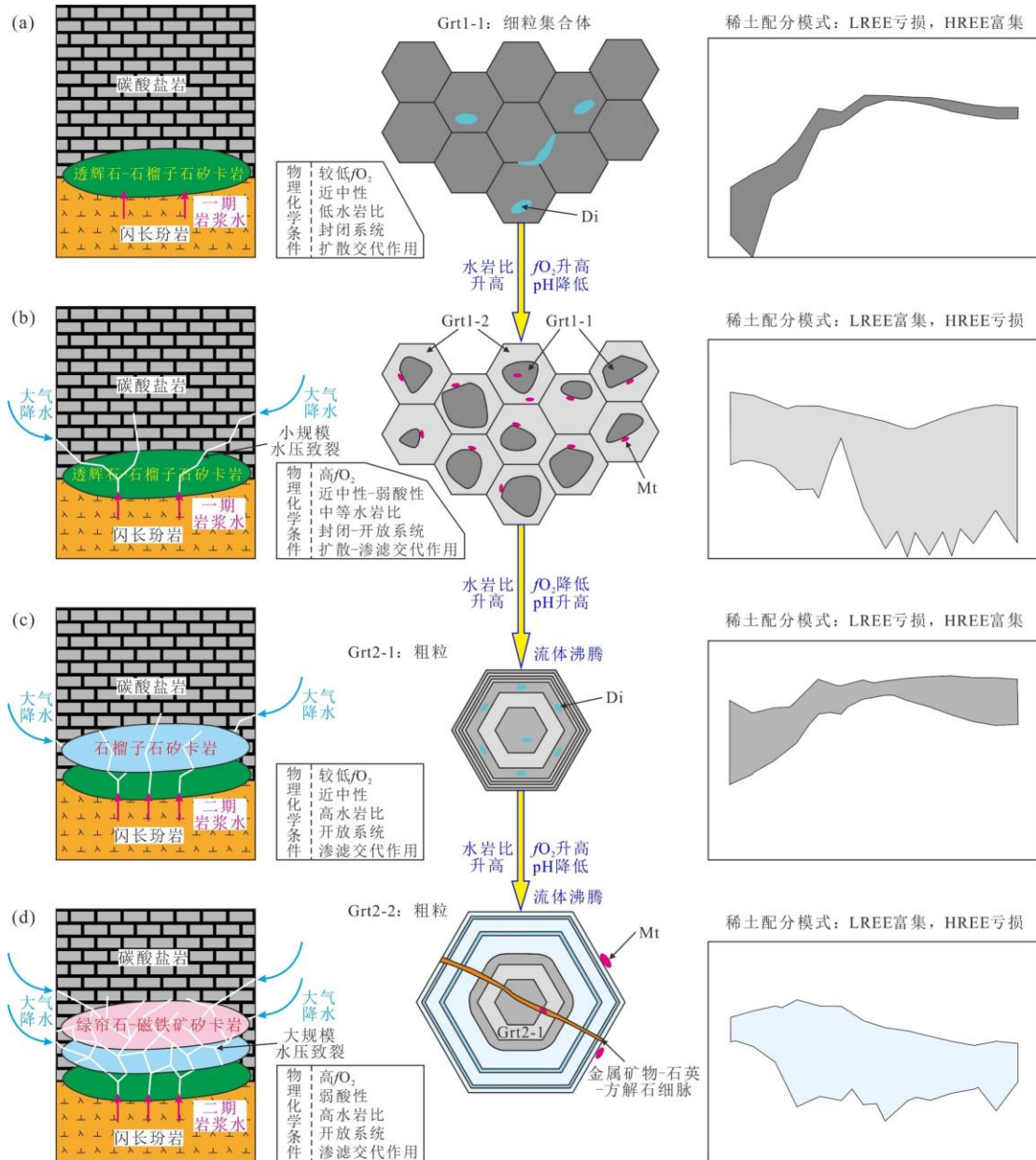


图 12 沂南金多金属矿铜井矿区石榴子石的生长模式及成矿流体演化示意图（矿物缩写同图 3）

Fig. 12 Schematic diagram illustrating the growth pattern of garnet and the evolution of ore-forming fluids in the Tongjing mining district of the Yinan gold-polymetallic deposit

6 结论

(1) 沂南铜井矿区钻孔深部的石榴子石分为四个世代，包括生长环带不发育的 Grt1-1、Grt1-2 和发育振荡环带的 Grt2-1、Grt2-2。石榴子石原位 U-Pb 定年结果显示，它们的形成年龄为 127~126 Ma，代表成矿年龄的上限。

(2) 研究区稀土元素进入石榴子石不仅受控于晶体化学层面的多种元素替代机制,还受到了成矿流体的物理化学条件和流体来源的共同制约。

(3) 石榴子石的主微量元素特征显示, Grt1-1 形成于低氧逸度、近中性、低水岩比的封闭系统, 流体交代方式以扩散交代作用为主; Grt1-2 结晶于高氧逸度、近中性-弱酸性、中等水岩比的流体环境, 此时的流体系统由封闭向开放过渡, 发育扩散-渗滤交代作用; Grt2-1 形成于低氧逸度、近中性、高水岩比的开放系统, 渗滤交代作用占主导; Grt2-2 也形成于高水岩比的开放系统, 但其结晶于高氧逸度、弱酸性的流体环境。

(4) 研究区的多世代石榴子石记录了两期岩浆水的脉动式注入及不同比例大气降水的混入过程。

作者贡献度说明:

刘传朋: 野外地质调研、论文初稿撰写与修改; 刘颜: 野外地质调研、论文修改; 马钊: 野外地质调研及样品采集; 冯广: 野外地质调研及样品采集; 张伟: 数据处理与绘图; 张英梅: 数据处理与绘图; 韩二元: 数据处理与绘图; 谭俊: 论文修改。

致谢: 审稿专家及编辑对文章修改提出了许多宝贵的意见和建议, 在此致以衷心的感谢!

References

- Chang, Z. S., Shu, Q. H., Meinert, L. D., 2019. Skarn Deposits of China. *Society of Economic Geologists, SEG Special Publication*, 22: 189–234. <https://doi.org/10.5382/SP.22.06>
- Bau, M., Dulski, P., 1995. Comparative Study of Yttrium and Rare-Earth Element Behaviours in Fluorine-Rich Hydrothermal Fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213–223.
- Cai, W. Y., Liu, X., Zhang, Z. L., et al., 2023. Genesis of the Yi'nan Tongjing Gold–Copper Skarn Deposit, Luxi District, North China Craton: Evidence from Fluid Inclusions and H–O Isotopes. *Minerals*, 13(10): 1348. <https://doi.org/10.3390/min13101348>
- Carlson, W. D., Gale, J. D., Wright, K., 2014. Incorporation of Y and REEs in Aluminosilicate Garnet: Energetics from Atomistic Simulation. *American Mineralogist*, 99(5-6): 1022–1034. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4720>
- Chen, Y. H., Hu, R. Z., Lan, T. G., et al., 2021. Precise U-Pb Dating of Grandite Garnets by LA-ICP-MS: Assessing Ablation Behaviors under Matrix-Matched and non-Matrix-Matched Conditions and Applications to Various Skarn Deposits. *Chemical Geology*, 572: 120198. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120198>
- Deng, X. D., Li, J. W., Luo, T., et al., 2017. Dating Magmatic and Hydrothermal Processes using Andradite-Rich Garnet U–Pb Geochronometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172(9): 71. <https://doi.org/10.1007/s00410-017-1389-2>
- Dewolf, C. P., Zeissler, C. J., Halliday, A. N., et al., 1996. The Role of Inclusions in U-Pb and Sm-Nd Garnet Geochronology: Stepwise Dissolution Experiments and Trace Uranium Mapping by Fission Track Analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(1):121–134. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00367-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00367-3)
- Duan, Z., Gleeson, S. A., Gao, W. S., et al., 2020. Garnet U-Pb Dating of the Yinan Au-Cu Skarn Deposit, Luxi District, North China Craton: Implications for District-Wide Coeval Au-Cu and Fe Skarn Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 118: 103310.

<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103310>

- Dziggel, A., Wulff, K., Kolb, J., et al., 2009. Significance of Oscillatory and Bell-Shaped Growth Zoning in Hydrothermal Garnet: Evidence from the Navachab Gold Deposit, Namibia. *Chemical Geology*, 262(3–4): 262–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.027>
- Enami, M., Bolin, C., Yoshida, T., et al., 1995. A Mechanism for Na Incorporation in Garnet: An Example from Garnet in Orthogneiss from the Su-Lu Terrane, Eastern China. *American Mineralogist*, 80(5–6): 475–482. <https://doi.org/10.2138/am-1995-5-608>
- Gaspar, M., Knaack, C., Meinert, L. D., et al., 2008. REE in Skarn Systems: A LA-ICP-MS Study of Garnets from the Crown Jewel Gold Deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1): 185–205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
- Guo, P., Santosh, M., Li, S. R., et al., 2014. Crustal Evolution in the Central Part of Eastern NCC: Zircon U–Pb Ages from Multiple Magmatic Pulses in the Luxi Area and Implications for Gold Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 60: 126–145. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.01.002>
- Guo, X. F., Navrotsky, A., Kukkadapu, R. K., et al., 2016. Structure and Thermodynamics of Uranium-Containing Iron Garnets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 269–281. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.043>
- Hu, F. F., Wang, Y., Fan, H. R., 2010. Geochronology and Ore-Forming Fluids in the Jinchang Skarn Gold-Copper Deposit, Yinan County, Western Shandong Province. *Acta Petrologica Sinica*, 26(5): 1503–1511 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Q., Wu, S., Liu, X. F., et al., 2025. The Metallogenic Age of Tangge Skarn-Type Copper-Lead-Zinc Deposit in Xizang: Constraints from Garnet U-Pb Geochronology. *Earth Science*, 50(2): 621–638 (in Chinese with English abstract).
- Lan, T. G., Fan, H. R., Santosh, M., et al., 2012. Early Jurassic High-K Calc-Alkaline and Shoshonitic Rocks from the Tongshi Intrusive Complex, Eastern North China Craton: Implication for Crust–Mantle Interaction and Post-Collisional Magmatism. *Lithos*, 140–141: 183–199. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.01.015>
- Lan, T. G., Hu, R. Z., Chen, Y. H., et al., 2019. Generation of High-Mg Diorites and Associated Iron Mineralization within an Intracontinental Setting: Insights from Ore-Barren and Ore-Bearing Intrusions in the Eastern North China Craton. *Gondwana Research*, 72: 97–119. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2019.03.008>
- Li, F. L., Liu, X. L., Zhou, Y. M., et al., 2024. Geochronology and Geochemical Characteristics of the Douya Iron-Copper Polymetallic Deposit in the Baoshan Block, Western Yunnan. *Earth Science Frontiers*, 31(3): 113–132 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. Y., Duan, Z., Gao, J. L., et al., 2023. Controls on Metal Fertility of Dioritic Intrusions in the Laiwu District, North China Craton: Insights from Whole-Rock Geochemistry and Mineral Compositions. *Geological Society of America Bulletin*, 136(3–4): 1287–1308. <https://doi.org/10.1130/B36870.1>
- Li, Y. D., Ma, M., Cai, W. Y., et al., 2024. Genesis of Yinan Gold Deposit in Luxi District: Constrain from REE and Trace Elements of Sulfide Ore and Wall-Rock. *Geological Bulletin of China*, 43(6): 896–913 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z., Lang, X. H., Bai, Y., et al., 2024. Garnet U-Pb Geochronology and Geochemistry of the Pusanguo Skarn Deposit in Tibet: Insights into the Genesis and Fluid Evolution during Prograde Skarn Formation. *Ore Geology Reviews*, 173: 106246.

<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106246>

- Liu, Y., Santosh, M., Li, S. R., et al., 2014. Stable Isotope Geochemistry and Re–Os Ages of the Yinan Gold Deposit, Shandong Province, Northeastern China. *International Geology Review*, 56(6): 695–710. <https://doi.org/10.1080/00206814.2014.886167>
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Gao, S., et al., 2008. In Situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>
- McIntire, W. L., 1963. Trace Element Partition Coefficients—A Review of Theory and Applications to Geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(12): 1209–1264. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90049-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90049-8)
- Mezger, K., Hanson, G. N., Bohlen, S. R., 1989. U-Pb Systematics of Garnet: Dating the Growth of Garnet in the Late Archean Pikwitonei Granulite Domain at Cauchon and Natawahunan Lakes, Manitoba, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(2): 136–148.
- Park, C. P., Song, Y. G., Kang, I. M., et al., 2017. Metasomatic Changes during Periodic Fluid Flux Recorded in Grandite Garnet from the Weondong Wskarn Deposit, South Korea. *Chemical Geology*, 451, 135–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.011>
- Quartieri, S., Antonioli, G., Geiger, C. A., et al., 1999. XAFS Characterization of the Structural Site of Yb in Synthetic Pyrope and Grossular Garnets. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(3): 251–256.
- Seman, S., Stockli, D. F., McLean, N. M., 2017. U-Pb Geochronology of Grossular-Andradite Garnet. *Chemical Geology*, 460: 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.020>
- 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>
- Smith, M. P., Henderson, P., Jeffries, T. E. R., et al., 2004. 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. *Journal of Petrology*, 45(3): 457–484. <https://doi.org/10.1093/petrology/egg087>
- Sun, S. S., McDonough, W. F., 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders, A.D., Norry, M.J. (Eds.), *Magmatism in the Oceanic Basins. Geological Society, London, Special Publication*, 42: 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Tian, Z. D., Leng, C. B., Zhang, X. C., et al., 2019. Chemical Composition, Genesis and Exploration Implication of Garnet from the Hongshan Cu-Mo Skarn Deposit, SW China. *Ore Geology Reviews*, 112: 103016. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103016>
- Wan, Y. S., Liu, D. Y., Wang, S. J., et al., 2011. ~ 2.7 Ga Juvenile Crust Formation in the North China Craton (Taishan–Xintai Area, Western Shandong Province): Further Evidence of an Understated Event from U–Pb Dating and Hf Isotopic Composition of Zircon. *Precambrian Research*, 186(1–4): 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.01.015>
- Wang, X. Y., Zhang, J., Bian, X. L., et al., 2022. LA-ICP-MS in-situ U-Pb Dating and Composition Analyzing on the Garnets from Machangqing Cu-Mo Deposit in Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 124–142 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Fan, H. R., Hu, F. F., et al., 2011. Zircon U-Pb Ages and Geochemistry of Elements and Isotopes of the Diorite from Tongjing, Yinan, Western Shandong Province. *Acta Petrologica et*

- Mineralogica*, 30(4): 553–566 (in Chinese with English abstract).
- Xie, G. Q., Ji, Y. H., Wu, X. L., et al., 2025. Research on skarn deposit models. *Geological Bulletin of China*, 44(Z1): 201–219 (in Chinese with English abstract).
- Xin M. H., Wang L., Liu C. P., et al., 2026. North China Eastern Mesozoic High Mg[#] Diorites and Crust-Mantle Interaction. *Earth Science*, 51(2): 527–546 (in Chinese with English abstract).
- Xing, B., Liu, W. Y., Xie, G. Q., et al., 2025. Garnet Geochronology and Mineral Geochemistry of the Veliki Krivelj Porphyry-Skarn Cu Deposit, Eastern Serbia: Implications for Skarn Formation and Hydrothermal Fluid Evolution. *Ore Geology Reviews*, 186: 106841. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2025.106841>
- Xu, Y. G., Huang, X. L., Ma, J. L., et al., 2004. Crust-Mantle Interaction during the Tectono-Thermal Reactivation of the North China Craton: Constraints from SHRIMP Zircon U–Pb Chronology and Geochemistry of Mesozoic Plutons from Western Shandong. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(6): 750–767. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0594-y>
- Zhang, Y. M., Gu, X. X., Liu, L., et al., 2011. Fluid Inclusion and H–O Isotope Evidence for Immiscibility during Mineralization of the Yinan Au–Cu–Fe Deposit, Shandong, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 42(1–2): 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.04.011>
- Zhai, D. G., Liu, J. J., Zhang, H. Y., et al., 2014. Origin of Oscillatory Zoned Garnets from the Xieertala Fe–Zn Skarn Deposit, Northern China: In situ LA–ICP–MS Evidence. *Lithos*, 190: 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.12.017>
- Zhang, Y., Shao, Y., Wu, C., et al., 2017. LA-ICP-MS Trace Element Geochemistry of Garnets: Constraints on Hydrothermal Fluid Evolution and Genesis of the Xinqiao Cu–S–Fe–Au Deposit, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, 86: 426–439. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.005>
- 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>

中文参考文献

- 胡芳芳, 王永, 范宏瑞, 等, 2010. 鲁西沂南金场夕卡岩型金铜矿床矿化时代与成矿流体研究. *岩石学报*, 26(5): 1503–1511.
- 黄倩, 吴松, 刘晓峰, 等, 2025. 西藏唐格矽卡岩型铜铅锌矿床成矿时代: 来自石榴子石 U–Pb 年龄的约束. *地球科学*, 50(2): 621–638.
- 李方兰, 刘学龙, 周云满, 等, 2024. 滇西保山地块陡崖铁铜多金属矿床石榴子石年代学及其地球化学特征. *地学前缘*, 31(3): 113–132.
- 李亚东, 马明, 蔡文艳, 等, 2024. 鲁西地区沂南金矿床成因: 硫化物矿石与围岩稀土和微量元素制约. *地质通报*, 43(6): 896–913.
- 王潇逸, 张静, 边晓龙, 等, 2022. 云南马厂箐铜钼矿床石榴子石 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 定年及成分研究. *岩石学报*, 38(1): 124–142.
- 王永, 范宏瑞, 胡芳芳, 等, 2011. 鲁西沂南铜井闪长质岩体锆石 U-Pb 年龄、元素及同位素地球化学特征. *岩石矿物学杂志*, 30(4): 553–566.
- 谢桂青, 纪云昊, 吴晓林, 等, 2025. 矽卡岩矿床模型研究. *地质通报*, 44(Z1): 201–219.
- 辛梦荷, 汪浪, 刘传朋, 等, 2026. 华北东部中生代高 Mg[#]闪长岩与壳幔相互作用. *地球科学*, 51(2): 527–546.