桐柏地区火神庙矽卡岩型铁矿床的成矿时代、矿床成因及其与古生代构造-岩浆活动的关系

柴明春^{1,2}, 胡浩², 李建威^{1,2*}, 杜世广¹, 侯林枫³

1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;

3. 云南省普洱市自然资源和规划局, 普洱 665000

* 通讯作者, E-mail: jwli@cug.edu.cn

收稿日期: 2021-02-16; 收修改稿日期: 2021-08-06; 接受日期: 2021-08-13; 网络版发表日期: 2021-10-25

国家自然科学基金项目(批准号: 41772081)资助

摘要 秦岭造山带是中国最重要的金-钼-银铅锌多金属成矿带之一, 成矿带内的多金属矿床主要形成于中生代, 迄今为止很少发现与古生代区域地质作用有关的矿床. 本文报道北秦岭桐柏地区火神庙矽卡岩型铁矿床热液石榴子石和相关岩浆岩的锆石U-Pb年龄, 揭示该矿床为早志留世商丹洋俯冲过程中岩浆活动和岩浆热液成矿作用的产物. 该矿床以发育透镜状、似层状铁矿体为特征, 主要由块状和浸染状磁铁矿、石榴子石、透辉石、绿帘石、角闪石、阳起石等组成. 矿石中石榴子石主要由钙铁榴石和少量钙铝榴石($\text{Ad}_{83.1}\text{Gr}_{13.3}\sim\text{Ad}_{86.5}\text{Gr}_{10.2}$)组成, 具有富集轻稀土($\sum\text{LREE}=57.85\sim103.82\text{ppm}$)、亏损重稀土($\sum\text{HREE}=5.50\sim11.34\text{ppm}$)与显著的铕正异常($\delta\text{Eu}=1.09\sim1.89$)和铈正异常($\delta\text{Ce}=1.39\sim1.69$)等特征. 这些特征显示矿石中的石榴子石为热液成因, 明显不同于桐柏地区区域变质成因石榴子石, 后者主要由铁铝榴石-锰铝榴石-钙铝榴石($\text{Al}_{47.4}\text{Sp}_{30.4}\text{Gr}_{13.8}\sim\text{Al}_{51.9}\text{Sp}_{24.8}\text{Gr}_{17.6}$)组成, 具有亏损轻稀土($\sum\text{LREE}=0.14\sim0.69\text{ppm}$)、富集重稀土($\sum\text{HREE}=95.68\sim841.60\text{ppm}$)、显著的铕负异常($\delta\text{Eu}=0.24\sim0.51$)等特征. 此外, 矿石中石榴子石发育含子晶多相流体包裹体, 进一步支持其为热液成因, 因而石榴子石U-Pb年龄可有效约束火神庙铁矿床的成矿时代. 本文对采自铁矿石中的两件热液石榴子石样品进行了LA-ICPMS U-Pb定年, 在Tera-Wasserburg谐和图中获得下交点年龄分别为 $(437\pm9)\text{Ma}$ 和 $(437\pm10)\text{Ma}(2\sigma)$, 与邻近火神庙铁矿床产出的辉长闪长岩 $(438\pm4)\sim(436\pm3)\text{Ma}$ 和花岗岩 $(430\pm4)\text{Ma}$ 的锆石U-Pb年龄在误差范围内完全一致, 表明火神庙矽卡岩型铁矿床形成于早志留世, 与区域古生代岩浆活动有关. 与铁矿床时空关系密切的辉长闪长岩和花岗岩富集大离子亲石元素(Ba、K、Sr)和轻稀土元素, 亏损高场强元素(Nb、Ta、P、Ti), 全岩样品的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.7039\sim0.7042$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)=3.32\sim4.33$, 锆石的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)=13.0\sim14.9$. 上述地球化学特征表明与成矿有关的中基性-酸性岩浆岩是商丹洋俯冲过程中弧岩浆活动的产物. 早古生代火神庙矽卡岩型铁矿床的厘定表明, 以商丹缝合带为界线的北秦岭造山带具有寻找古生代多金属矿床的潜力.

关键词 火神庙矽卡岩型铁矿床, 桐柏地区, 北秦岭造山带, 古生代成矿作用

中文引用格式: 柴明春, 胡浩, 李建威, 杜世广, 侯林枫. 2021. 桐柏地区火神庙矽卡岩型铁矿床的成矿时代、矿床成因及其与古生代构造-岩浆活动的关系. 中国科学: 地球科学, 51(12): 2163–2183, doi: [10.1360/SSTe-2021-0043](https://doi.org/10.1360/SSTe-2021-0043)

英文引用格式: Chai M, Hu H, Li J, Du S, Hou L. 2021. The Paleozoic Huoshenmiao iron skarn deposit in the Tongbai area of North Qinling Orogen, China: Insights from garnet U-Pb dating and geological constraints. Science China Earth Sciences, 64(12): 2172–2189, <https://doi.org/10.1007/s11430-021-9829-0>

1 引言

秦岭-大别造山带先后经历新元古代、古生代、中生代多期造山作用(Meng和Zhang, 1999; Ratschbacher等, 2003; Hacker等, 2004; Dong等, 2011, 2015; Wu和Zheng, 2013; Dong和Santosh, 2016; 孟庆任, 2017; Li N等, 2018), 最终形成于三叠纪华北克拉通-北秦岭-南秦岭与扬子克拉通之间的陆陆碰撞作用(Meng和Zhang, 1999; 张国伟等, 2001; Wang X X等, 2013). 秦岭-大别造山带也是中国最重要的Au、Mo、Ag-Pb-Zn多金属成矿带之一, 其中晚三叠世-早侏罗世金矿床主要分布于西秦岭(Goldfarb等, 2001, 2014, 2019; Mao等, 2002; Liu等, 2015; Deng和Wang, 2016), 晚侏罗世-早白垩世斑岩型-矽卡岩型钼(钨)矿床分布于东秦岭-大别山地区(Mao等, 2008, 2011; Cao等, 2015), 早白垩世脉状Ag-Pb-Zn矿床散布于东秦岭-桐柏地区, 多围绕斑岩型-矽卡岩型钼矿分布(Mao等, 2011; Cao等, 2015; Li Z K等, 2017; Jin等, 2019). 此外, 秦岭造山带还发育少量古元古代-新元古代钼(铜)矿床(Li等, 2011, 2014; Deng等, 2013a, 2013b, 2013c)、三叠纪铜矿床(Cao等, 2017)和稀土-铀多金属矿床(Xue等, 2020).

秦岭造山带一般以商丹缝合带为界划分为北秦岭和南秦岭. 北秦岭记录了古生代商丹洋向北俯冲及随后的弧-陆和陆-陆碰撞作用, 但迄今为止在北秦岭很少发现与古生代构造-岩浆活动有关的矿床. 近年来陆续报道了一些古生代成矿年龄数据, 如河南夏馆银多金属矿田脉状钼矿化(辉钼矿Re-Os年龄~429Ma; 李晶等, 2009), 陕西铜峪VHMS型铜矿(火山岩锆石U-Pb年龄~440Ma; 李萍等, 2010; Xiong等, 2015), 河南桐柏银洞坡脉状金矿和银洞岭脉状银铅锌矿床(绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄377~374Ma; 江思宏等, 2009a), 北秦岭商丹地区与伟晶岩有关的热液铀矿化(黑云母伟晶岩锆石U-Pb年龄416~413Ma; Yuan等, 2020)等. 这些已有的年龄数据暗示秦岭造山带尤其是北秦岭可能存在古生代成矿作用. 但上述矿区也有中生代成矿年龄的报道, 如张静等(2004)获得夏馆矿田内银洞沟大型银铅锌矿床绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为晚三叠世-晚侏罗世, 银洞坡金矿床绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为早侏罗世-早白垩世(Zhang等, 2013). 另外, 铜峪VHMS型铜矿床和商丹地区铀矿化的成矿时代主要来自容矿岩体的锆石U-Pb定年, 缺

少对矿石矿物或蚀变矿物的直接定年, 这些U-Pb年龄只能解释为成矿年龄的上限. 显然, 目前关于北秦岭造山带是否存在与古生代商丹洋俯冲、闭合过程中构造-岩浆活动有关的成矿事件仍存在不同认识, 多数矿床还缺少直接和可靠的同位素年龄约束.

石榴子石尤其是钙铁榴石和钙铝榴石因其通常含有少量的U和具有稳定的同位素封闭体系而成为U-Pb定年的理想矿物. 钙铁-钙铝榴石中 Fe^{3+} 占据八面体位置, 导致 U^{4+} 进入十二面体位置从而形成含U矿物(Deng等, 2017; 程昊和徐乃潇, 2020). 此外, 铀在八面体位置置换具有相近离子半径的稀土元素和晶体表面吸附作用同样可形成含U石榴子石(Zhang等, 2019; Sun等, 2021). 研究表明钙铁榴石中U的含量可超过350ppm(Smith等, 2004; 1ppm=1 $\mu\text{g g}^{-1}$), 并且U的含量与钙铁榴石所占摩尔比具有正相关性(Gevedon等, 2018). 直径为0.5cm的石榴子石U-Pb同位素体系封闭温度超过800 $^{\circ}\text{C}$ (Gevedon等, 2018), 因而石榴子石的U-Pb年龄可为各类地质事件提供可靠的年代学约束. 近年来随着同位素微区原位分析方法和技术的进步, 石榴子石被越来越多地应用于成矿作用、变质事件以及碱性岩浆活动时代的研究(Deng等, 2017; Seman等, 2017; Li D F等, 2018; Wafforn等, 2018; Burisch等, 2019; Salnikova等, 2019; Zang等, 2019; Duan等, 2020; Stiffee等, 2020; Sun等, 2020; Yan等, 2020; Fan等, 2021), 并取得了较好的效果.

北秦岭桐柏地区火神庙铁矿床赋存于新元古界-下古生界角闪绿泥片岩和混合片麻岩中, 矿体多呈透镜状或似层状, 与围岩呈整合接触, 因而在早期勘查工作中被视为变质成因铁矿床(河南省地质局区域地质测量队, 1968, 1975). 本文首先选取铁矿石和围岩角闪绿泥片岩中的石榴子石样品进行主-微量元素分析, 以查明两种石榴子石的成分差异, 证明矿石中的石榴子石为矽卡岩型铁矿成矿过程中形成的热液石榴子石而非区域变质作用形成的变质成因石榴子石. 在此基础上, 对两件矿石样品中的石榴子石开展U-Pb同位素定年以准确限定成矿时代. 最后, 选取与铁矿床空间关系密切的辉长闪长岩和花岗岩, 开展锆石U-Pb-Hf同位素分析及全岩主-微量元素和Sr-Nd同位素分析, 同时结合区域地质和构造资料, 讨论矽卡岩型铁矿床与区域岩浆活动的时间和成因联系, 进而探讨火神庙铁矿床的成矿构造背景和北秦岭古生代矿床的找矿潜

力. 本文首次在桐柏地区厘定出与古生代岩浆活动有关的矽卡岩型铁矿床, 为桐柏地区及北秦岭造山带的古生代成矿作用提供了新证据, 丰富了中国早古生代矽卡岩型矿床的研究.

2 区域地质背景

桐柏地区位于秦岭造山带东段, 向东与大别造山带相连(图1a). 以商丹缝合带为界桐柏地区可以进一步划分为南北两部分. 北桐柏自北向南依次出露宽坪群变火山岩、二郎坪群变火山-沉积岩、秦岭群变火山-沉积岩(图1b); 南桐柏主要由龟山组变火山-沉积岩、南湾组碎屑沉积岩、八里畈构造混杂岩、桐柏杂岩及其南北两侧的榴辉岩组成(图1b; Liu等, 2013; 刘晓春等, 2015). 宽坪群位于最北侧, 主要由云母片岩、角闪岩、石英岩和大理岩等组成(Liu等, 2011; Wu和Zheng, 2013). 二郎坪群出露于宽坪群南侧, 二者以瓦穴子断裂为界, 主要由铁镁质-长英质变火山岩、细粒碎屑变沉积岩、变辉长岩、大理岩等组成(Liu等, 2011, 2013; 刘晓春等, 2015). 秦岭群位于二郎坪群南侧, 二者以朱夏断裂为界, 主要由黑云母-斜长石片麻岩、麻粒岩、角闪岩、片岩、大理岩等组成(Wu和Zheng, 2013; Liu等, 2016). 龟山组出露于秦岭群南侧, 二者以商丹断裂为界, 主要由铁镁质-长英质变火山岩、细粒碎屑变沉积岩、石英岩和大理岩等组成(刘晓春等, 2015). 南湾组位于龟山组南侧, 二者以老湾断裂为界, 主要由石英砂岩、钙质砂岩、泥质粉砂岩和泥岩等组成(Liu等, 2011, 2013; 刘晓春等, 2015). 八里畈构造混杂岩主要由白云母-钠长石片麻岩、石英片岩、绿帘角闪岩、变辉长岩等组成. 桐柏变质杂岩主要由长英质片麻岩、糜棱质花岗岩、角闪岩和少量未变形的花岗岩组成(刘晓春等, 2015). 榴辉岩主要分布于桐柏变质杂岩南北两侧(魏春景等, 1999).

桐柏地区古生代构造体系与商丹洋闭合及二郎坪弧后盆地的形成和演化密切相关(Liu等, 2016; Dong等, 2021). 研究表明, 商丹洋在早寒武世-早志留世期间向北俯冲到北秦岭构造单元之下(Dong和Santosh, 2016; Ren等, 2021), 于中晚志留世-早泥盆世闭合(Meng和Zhang, 1999; Dong等, 2011). 二郎坪洋内弧形成早于490Ma, 经历晚寒武世至早奥陶世的弧-陆碰撞后于晚志留世演化为弧后盆地(Wu和Zheng, 2013).

自早古生代以来, 桐柏地区大致经历了四期构造-岩浆演化(刘晓春等, 2015): (1) 早古生代商丹洋俯冲及相关的弧岩浆作用和弧-陆碰撞; (2) 晚古生代古特提斯洋俯冲增生; (3) 早中生代扬子克拉通与南秦岭(-北秦岭-华北克拉通)陆陆碰撞; (4) 晚中生代受滨太平洋构造影响形成大量伸展构造和大规模岩浆活动.

桐柏地区构造体系主体由北西向褶皱和断裂/剪切带组成, 形成于志留纪商丹洋斜向俯冲时期, 随后在晚二叠世-早三叠世古特提斯洋俯冲期间和早白垩世期间因中国东部岩石圈伸展发生活化(Ratschbacher等, 2003; Li S Z等, 2017; Hu等, 2020). 北西向河前庄背斜、断裂构造以及韧性剪切带对桐柏地区古生代岩体侵位和多金属矿床空间分布具有明显的控制作用(图1b). 河前庄背斜轴迹走向北西 $300^{\circ}\sim 302^{\circ}$, 地表延伸14~15km, 背斜两翼不对称, 发育韧-脆性共轭逆冲剪切带和层间滑脱带/断层, 背斜轴部虚脱部位与两翼逆冲剪切带和层间破碎带均构成有利的容矿空间.

区域早古生代和晚中生代岩浆岩较为发育(图1b). 古生代岩浆岩主要沿北西向断裂和背斜构造产出, 呈不规则带状分布. 古生代岩体以黄岗复式岩体和桃园复式岩体为代表, 黄岗岩体沿北西向瓦穴子断裂侵位于二郎坪群中, 岩性为闪长岩-石英闪长岩-花岗闪长岩. 桃园岩体沿北西向河前庄背斜轴线方位侵位于二郎坪群中, 岩性为奥长花岗岩和黑云母花岗岩. 此外, 多条辉长岩-辉长闪长岩脉或岩株沿桃园岩体或黄岗岩体与二郎坪群接触带侵位或直接侵位于二郎坪群变火山-沉积岩中(图1b; 江思宏等, 2009b; Wang H等, 2013; Wang等, 2016, 2017; Zheng等, 2019), 上述地质特征表明区域断裂和褶皱是控制中基性-酸性岩浆侵位的主要构造. 全岩主-微量元素、Sr-Nd同位素和锆石Hf-O同位素组成特征指示, 黄岗岩体是宽坪群陆壳物质与新生地幔物质部分熔融体混合作用的产物, 桃园岩体则主要是下地壳(增生二郎坪洋内弧)局部熔融的产物(Wang等, 2016, 2017), 辉长岩-辉长闪长岩来自交代岩石圈地幔的部分熔融(Wang H等, 2013; Zheng等, 2019), 它们均形成于早古生代(444~440Ma)商丹洋俯冲的构造背景(Wang H等, 2013; Wang等, 2016, 2017; Zheng等, 2019). 中生代岩浆岩分布较为零散, 主要由铜山、老寨山、梁湾、老湾等岩体组成(图1b). 梁湾岩体由富含铁镁质微晶包体的花岗闪长岩和二长花岗岩组成, 侵位时代为137~132Ma(江思宏等,

图 1 秦岭-大别造山带构造简图(a)和桐柏地区区域地质与矿产分布图(b)

修改自 Yang 等(2015)、刘晓春等(2015)

2009b). 老湾黑云母二长花岗岩形成于133Ma(刘翼飞等, 2008).

桐柏地区矿产资源丰富、矿床类型多样, 空间上主要沿北西向河前庄背斜及其两翼断裂或剪切带分布. 代表性矿床有破山和银洞岭脉状银铅锌矿床、银洞坡和老湾脉状金银铅锌多金属矿床、刘山岩VMS铜锌矿床和火神庙矽卡岩型铁矿床(图1b). 区内多金

属矿床的同位素年龄主要集中于晚泥盆世和早白垩世两个时期, 其中银洞岭银铅锌矿床矿化蚀变岩的绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为(377 $\pm$ 3)Ma, 银洞坡金矿含金石英脉的绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为(374 $\pm$ 3)Ma, 破山银矿床中蚀变云斜煌岩黑云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄为(129 $\pm$ 1)Ma(江思宏等, 2009a), 老湾金矿床中热液副矿物(金红石、独居石、磷钇矿)的U-Pb年龄为126~120Ma(Yang等, 2021).

3 火神庙铁矿床地质特征

火神庙铁矿床位于桐柏地区北侧, 周围还分布有上杨树沟、楼子庄等铁矿点, 在区内构成一条长约 4.5km 的铁矿带(图 1b). 矿带沿北西向河前庄背斜北翼分布, 赋矿地层为二郎坪群歪头山组角闪片岩、角闪绿泥片岩、混合片麻岩和透镜状大理岩(河南省地质局区域地质测量队, 1968, 1975). 与铁矿空间关系密切的岩浆岩为桃园花岗岩与沿其外侧侵位的辉长闪长岩, 二者自矿区北侧侵入到二郎坪群角闪绿泥片岩中. 根据结构构造特征, 辉长闪长岩可进一步细分为中粒结构、细粒结构和斑杂状构造辉长闪长岩(图 2), 岩体主体为中粒结构, 局部可见细粒结构和斑杂构造. 中粒辉长闪长岩(图 2a 和 2b)呈粒状结构(2~4mm), 主要由角闪石(~50vol%)、斜长石(~40vol%)、石英(~5vol%)、黑云母(~3vol%)以及少量磁铁矿、磷灰石、榍石、锆石等组成. 细粒辉长闪长岩(图 2c 和 2d)呈粒状结构(<2.0mm), 主要由角闪石(~48vol%)、斜长石(~40vol%)、石英(~5vol%)、黑云母(~5vol%)以及少量磁铁矿、榍石、磷灰石、锆石等组成. 斑杂状辉长闪长岩(图 2e 和 2f)呈粒状集合体形态分布, 主要由角闪石(~43vol%)、斜长石(~45vol%)、石英(~5vol%)、黑云母(~5vol%)以及少量磁铁矿、榍石、锆石、磷灰石等组成, 暗色矿物分布不均匀. 花岗岩(图 2g 和 2h)呈粒状花岗结构, 主要由斜长石(~50vol%)、石英(~30vol%)、钾长石(~10vol%)、黑云母(~5vol%)以及少量磁铁矿、锆石、磷灰石、榍石等组成.

铁矿体主要呈透镜状或似层状、脉状产出, 与围岩地层产状近于一致. 矿石以块状构造为主, 金属矿物主要为磁铁矿, 其次为黄铁矿和少量黄铜矿, 偶见赤铁矿(图 3a~3d); 非金属矿物主要为石榴子石、透辉石、绿帘石、角闪石、石英、方解石, 其次为少量阳起石和绿泥石(图 3e~3i). 与成矿有关的蚀变主要有石榴子石化、绿泥石化和绿帘石化, 局部发育透辉石化和碳酸盐化.

石榴子石多与透辉石共生(图 3e), 常见石榴子石被磁铁矿、绿帘石和石英等叠加(图 3f 和 3g), 局部可见石榴子石被石英细脉穿切(图 4a 和 4b). 绿帘石、角闪石和阳起石形成时间略晚, 通常交代或呈细脉状充填透辉石(图 4c 和 4d). 矿物共生关系表明, 磁铁矿形成时间接近或略晚于含水矽卡岩矿物, 可见团块状(图

图 2 辉长闪长岩和花岗岩手标本(左)和显微照片(右)

(a), (b) 中粒辉长闪长岩; (c), (d) 细粒辉长闪长岩; (e), (f) 斑杂状构造辉长闪长岩; (g), (h) 花岗岩. Qtz, 石英; Pl, 斜长石; Ab, 钠长石; Hbl, 角闪石; Bt, 黑云母

3a)或浸染状(图 3b)磁铁矿包裹、叠加石榴子石、透辉石、绿帘石和角闪石(图 4c 和 4d). 硫化物以黄铁矿为主, 其次为少量黄铜矿, 常与石英共生呈脉状穿切团块状磁铁矿(图 3c)、形成团块状黄铁矿-磁铁矿矿石(图 3d)或者直接充填、交代磁铁矿(图 4e 和 4f). 绿泥石通常充填透辉石-阳起石-石榴子石(图 3h)或沿裂隙交代透辉石(图 4g). 方解石形成时间最晚, 通常包裹石榴子石、自形透辉石、绿帘石、阳起石、磁铁矿、黄铁矿等(图 3i、4h、4i).

根据野外产状、矿物交代/穿切关系和显微镜下的矿物共生组合特征, 可将火神庙铁矿床的成矿作用划分为以下五个阶段(图 5): (1) 干矽卡岩阶段, 主要形成石榴子石、透辉石等无水硅酸盐矿物; (2) 湿矽卡岩

图3 火神庙铁矿床矿石和矽卡岩手标本照片

(a) 团块状磁铁矿包裹石榴子石, 后期黄铁矿叠加于磁铁矿之上; (b) 石榴子石-绿帘石中的浸染状磁铁矿被石英-黄铁矿脉穿插; (c) 石英-黄铁矿脉穿插团块状磁铁矿; (d) 石英脉穿插团块状黄铁矿-磁铁矿; (e) 共生的石榴子石和透辉石, 局部被绿帘石细脉充填; (f) 浸染状磁铁矿叠加石榴子石; (g) 绿帘石-磁铁矿叠加石榴子石, 然后被石英脉穿插; (h) 石英细脉-绿泥石充填石榴子石-透辉石-阳起石; (i) 方解石包裹石榴子石-透辉石-绿帘石-石英。矿物缩写: Grt, 石榴子石; Di, 透辉石; Act, 阳起石; Ep, 绿帘石; Chl, 绿泥石; Qtz, 石英; Cal, 方解石; Mt, 磁铁矿; Py, 黄铁矿

阶段, 以绿帘石、角闪石、阳起石等矿物组合为典型标志; (3) 氧化物阶段, 主要形成矿石矿物磁铁矿和少量赤铁矿; (4) 硫化物阶段, 以黄铁矿和少量黄铜矿及石英、绿泥石等为代表; (5) 碳酸盐阶段, 以形成大量脉状和团块状方解石为主。

4 样品和分析方法

4.1 样品描述

本次用于主-微量元素分析和U-Pb同位素定年的石榴子石样品采自团块状磁铁矿矿石和围岩角闪绿泥片岩。矿石样品主要由磁铁矿(~60vol%)、黄铁矿(~15vol%)、石榴子石(~20vol%)和少量绿帘石等组成。矿石中的石榴子石(样品18S-6、18S-7)被团块状磁铁

矿包裹(图3a), 局部被浸染状磁铁矿叠加(图3b), 显微镜下石榴子石呈棕褐色(图4a), 自形-半自形粒状集合体分布, 粒径0.1~0.6mm。角闪绿泥片岩中的石榴子石(样品18S-8)呈浸染状分布, 含量通常小于5vol%, 显微镜下石榴子石呈浅粉红色, 半自形-他形粒状结构, 粒径0.2~1.5mm。本次用于锆石U-Pb-Hf同位素和全岩Sr-Nd同位素分析的新鲜岩浆岩样品由中粒辉长闪长岩(样品18S-1; 图2a和2b)、细粒辉长闪长岩(样品18S-2; 图2c和2d)、斑杂状构造辉长闪长岩(样品18S-3; 图2e和2f)和花岗岩(样品18S-4; 图2g和2h)组成。

4.2 石榴子石主-微量元素和U-Pb同位素分析

石榴子石主量元素分析在武汉理工大学材料研究与测试中心利用电子探针仪完成, 仪器型号为日本生

图 4 火神庙铁矿床主要矿物的共生组合与结构关系

(a), (b) 石英脉穿切石榴子石-磁铁矿; (c), (d) 绿帘石细脉、角闪石充填、交代透辉石后被磁铁矿包裹; (e), (f) 黄铁矿-黄铜矿充填、交代磁铁矿; (g) 绿泥石沿裂隙交代透辉石; (h) 方解石包裹自形透辉石-阳起石; (i) 方解石-石英包裹石榴子石-磁铁矿. 矿物缩写: Hbl, 角闪石; Ccp, 黄铜矿; 其他同图3

图 5 火神庙铁矿床成矿阶段与矿物生成顺序表

产的JXA-8230. 分析条件: 电压为20kV, 电流为20nA, 束斑使用5 μ m. 标样采用自然硅酸盐和氧化物, 分别为钠长石(Si、Na)、金红石(Ti)、铁铝榴石(Al)、赤铁矿(Fe)、蔷薇辉石(Mn)、橄榄石(Mg)、透辉石(Ca)、透长石(K)、铬铁矿(Cr). 各元素分析时间均由10s背景和20s成分组成, 检测限分别为Si(140ppm)、Na(180ppm)、Ti(140ppm)、Al(130ppm)、Fe(200ppm)、Mn(130ppm)、Mg(105ppm)、Ca(120ppm)、K(65ppm)、Cr(140ppm).

石榴子石U-Pb同位素和微量元素(REE、U、Th)分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)完成. 激光剥蚀系统为配备DUV ArF 193nm准分子激光器的Geolas 2005(德国MicroLas公司生产), ICP-MS型号为Agilent 7500a. 激光剥蚀过程中采用氦气作为载气、氩气为补偿气体, 氮气用来降低检测限和提高分析精度(Hu等, 2008). 标样使用锆石91500, GJ-1作为监控标样. 每分析5颗石榴子石分析2次标样, 信号采集包括20s背景和50s样品信息. 分析束斑和频率分别为32 μ m和5Hz. 数据处理通过软件ICPMSDataCal完成(Liu等, 2008, 2010). 分析获得监控标样GJ-1的加权平均年龄为 (601 ± 2) Ma (MSWD=0.58, $n=8$), 与参考值 $((601.95 \pm 0.4)$ Ma, MSWD=0.4, Horstwood等, 2016)一致. U-Pb年龄谱和图绘制使用IsoplotR(Vermeesch, 2018), 年龄误差使用最小推荐值. 石榴子石微量元素分析使用束斑和频率分别为44 μ m和5Hz, 标样为NIST SRM610、BCR-2G、BHVO-2G和BIR-1G. 微量元素校正过程中内标Si的含量依据电子探针分析结果.

4.3 锆石U-Pb-Hf同位素分析

新鲜的辉长闪长岩和花岗岩样品经传统方法分选后在双目镜下挑选锆石颗粒制成环氧树脂靶, 然后拍摄透反射和CL照片供选点分析. 锆石阴极发光图像拍摄在武汉上谱分析科技有限责任公司完成. LA-ICP-MS锆石U-Pb同位素分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成, 分析仪器和方法与石榴子石U-Pb定年一致. 采用国际锆石标样91500和玻璃标样NIST610进行同位素和微量元素分馏校正. 数据处理通过软件ICPMSDataCal完成(Liu等, 2008, 2010). 锆石U-Pb年龄谱和图绘制和加权平均年

龄计算采用Isoplot4.1(Ludwig, 2010).

锆石Hf同位素测试在武汉上谱分析科技有限责任公司利用激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱仪(LA-MC-ICP-MS)完成. 激光剥蚀系统为Geolas HD (Coherent, 德国), MC-ICP-MS为Neptune Plus(Thermo Fisher Scientific, 德国). 该系统配备实验室自主研发的信号平滑装置以提高信号稳定性(Hu等, 2015). 载气使用氦气, 并在剥蚀池之后引入少量氮气以提高Hf同位素灵敏度(Hu等, 2012). 激光束斑使用44 μ m, 激光脉冲频率为8Hz. 分析标样采用锆石91500, GJ-1和TEM作为监控标样. Hf、Yb质量分馏系数 β_{Hf} 和 β_{Yb} 计算依据 $^{179}Hf/^{177}Hf=0.7325$ 和 $^{173}Yb/^{171}Yb=1.132685$ (Fisher等, 2014). 分析过程中使用 $^{176}Yb/^{173}Yb=0.79639$ (Fisher等, 2014)来扣除 ^{176}Yb 对 ^{176}Hf 的同量异位干扰, 使用 $^{176}Lu/^{175}Lu=0.02656$ (Blichert-Toft等, 1997)来扣除干扰程度相对较小的 ^{176}Lu 对 ^{176}Hf 的同量异位干扰. 实验中采用Yb的质量分馏系数 β_{Yb} 来校正Lu的质量分馏行为. 数据离线处理通过软件ICPMSDataCal完成(Liu等, 2010).

4.4 全岩主-微量元素和Sr-Nd同位素分析

辉长闪长岩和花岗岩样品的全岩主-微量元素测试在澳实分析检测(广州)有限公司矿物实验室进行. 新鲜的岩石样品经破碎研磨至200目后供分析测试. 主量元素通过X射线荧光光谱仪(XRF)完成, 监控标样使用玄武岩GBW07105和苏长岩SARM-4, 分析精度优于1%(含量>10wt.%)和5%. 微量元素采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent 7900)测定, 标样采用花岗岩OREAS-100a, 分析精度优于5%(含量>10ppm)和10%.

全岩Sr-Nd同位素测试由武汉上谱分析科技有限责任公司完成, 仪器为Thermo Fisher Scientific公司的MC-ICP-MS(Neptune Plus). Sr同位素分析中, $^{83}Kr^+$ 、 $^{85}Rb^+$ 、 $^{167}Er^{++}$ 、 $^{173}Yb^{++}$ 用于监控并校正Kr、Rb、Er、Yb对Sr同位素的同量异位素干扰. 仪器质量分馏采用内标指数法则校正(Russell等, 1978), $^{88}Sr/^{86}Sr$ (8.375209)用于计算Sr质量分馏因子, 残余 $^{83}Kr^+$ 、 $^{85}Rb^+$ 、 $^{167}Er^{++}$ 、 $^{173}Yb^{++}$ 等干扰校正依据(Lin等, 2016). Sr同位素分析标样使用NBS SRM 987和AlfaSr(内部), BCR-2(玄武岩)和AGV-2(安山岩)(USGS)作为监控标样. Sr同位素分析准确度优于0.000020(2RSE,

Sr>20ppm). Nd同位素测试中, $^{147}\text{Sm}^+$ 用于监控并校正Sm对Nd同位素的同质异位素干扰. 仪器质量分馏采用内标指数法则校正(Russell等, 1978), $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0.7219)用于计算Nd的质量分馏因子, 残留 $^{144}\text{Sm}^+$ 干扰校正依据(Lin等, 2016). Nd同位素分析标样使用GSW 04-3258-2015和AlfaNd(内部), BCR-2(玄武岩)和AGV-2(安山岩)(USGS)选作监控标样. Nd同位素测试准确度优于0.000025(2RSE, Nd>3ppm). $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值计算依据全岩样品(ICP-MS)Rb、Sr、Sm、Nd的含量. 全岩初始Sr同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i和 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 计算使用年龄值为440Ma.

5 分析结果

5.1 石榴子石元素组成和U-Pb年龄

石榴子石主-微量元素分析结果分别列于网络版附表1和附表2(<http://earthcn.scichina.com>). 两件铁矿石样品中的石榴子石具有相似的主-微量元素组成, 主要

成分为钙铁榴石和钙铝榴石($\text{Ad}_{83.1}\text{Gr}_{13.3}\sim\text{Ad}_{86.5}\text{Gr}_{10.2}$), 同时含有少量锰铝榴石(2.4~3.9%)(图6a). 石榴子石的稀土元素组成具有富集轻稀土($\sum\text{LREE}=57.85\sim103.82\text{ppm}$)、亏损重稀土($\sum\text{HREE}=5.50\sim11.34\text{ppm}$)的特点, 在球粒陨石标准化稀土元素配分模式图上表现为中等程度右倾, 具有明显的铕正异常($\delta\text{Eu}=1.09\sim1.89$)和铈正异常($\delta\text{Ce}=1.39\sim1.69$)特征(图6d). 围岩地层中变质成因石榴子石与矿石中石榴子石具有显著不同的主-微量元素组成, 其主要成分为铁铝榴石-锰铝榴石-钙铝榴石($\text{Al}_{47.4}\text{Sp}_{30.4}\text{Gr}_{13.8}\sim\text{Al}_{51.9}\text{Sp}_{24.8}\text{Gr}_{17.6}$), 含有少量镁铝榴石-钙铁榴石($\text{Py}_{5.3}\text{Ad}_{2.6}\sim\text{Py}_{6.2}\text{Ad}_{0.9}$)(图6b和6c). 变质成因石榴子石稀土元素组成显著亏损轻稀土($\sum\text{LREE}=0.14\sim0.69\text{ppm}$; 部分元素含量低于检测限)而富集重稀土($\sum\text{HREE}=95.68\sim841.60\text{ppm}$), 在球粒陨石标准化稀土元素配分模式图上表现为显著的左倾, 具有明显的铕负异常($\delta\text{Eu}=0.24\sim0.51$)特征(图6e).

铁矿石样品中石榴子石U-Pb同位素分析结果列

图6 热液石榴子石((a), (d))和变质石榴子石((b), (c), (e))的主量和稀土元素组成

球粒陨石标准值依据Sun和McDonough(1989)

图7 火神庙铁矿床热液石榴子石的Tera-Wasserburg谐和图

于网络版附表3。样品18S-6中石榴子石Th、U含量分别为1.80~4.01ppm和1.82~8.79ppm, Th/U值介于0.28~1.11。在Tera-Wasserburg谐和图中(图7a; Tera和Wasserburg, 1972), 20颗石榴子石的分析结果分布于由放射成因铅和普通铅限定的混合线上, 其下交点年龄为(437±9)Ma(MSWD=0.03)。样品18S-7中石榴子石的Th、U含量分别为1.80~4.33ppm和1.74~8.40ppm, Th/U值介于0.26~1.20。在Tera-Wasserburg谐和图中(图7b), 21颗石榴子石给出下交点年龄为(437±10)Ma(MSWD=0.17)。含矿围岩角闪绿泥片岩中石榴子石的U含量极低(<0.01ppm), 未能获得有意义的U-Pb年龄。

5.2 锆石U-Pb年龄和Hf同位素组成

锆石U-Pb同位素分析结果列于网络版附表4并图示于图8中。中粒辉长闪长岩和细粒辉长闪长岩中锆石形态较为相似, 多呈自形-半自形柱状, 长50~240μm, 长宽比介于1:1~2.5:1, 在CL图像中多数锆石具有震荡环带特征。中粒辉长闪长岩中锆石的Th、U含量分别为174~1387ppm和310~1471ppm, Th/U值介于0.56~1.22。17颗锆石给出的谐和年龄为(438±1)Ma(MSWD=0.13), 加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(438±4)Ma(MSWD=2.3)(图8a)。细粒辉长闪长岩中锆石的Th、U含量分别为164~2534ppm和250~2208ppm, Th/U值介于0.66~1.39。12颗锆石给出的谐和年龄为(436±1)Ma(MSWD=0.03), 加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为(436±3)Ma

(MSWD=1.2)(图8b)。花岗岩中的锆石多呈自形-半自形短柱状, 长70~150μm, 长宽比介于1:1~2:1。在CL图像中多数锆石具有较为明显的震荡环带特征, 锆石的Th、U含量分别为129~552ppm和191~434ppm, Th/U值介于0.62~1.29, 与岩浆成因锆石的结构和组成相似(Corfu等, 2003)。获得15颗锆石的谐和年龄为(431±1)Ma(MSWD=0.36), 加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄(430±4)Ma(MSWD=1.5)(图8c)。本文使用 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄作为锆石的结晶年龄。

锆石Hf同位素分析结果列于网络版附表5并图示于图9中。中粒辉长闪长岩(8颗锆石)和细粒辉长闪长岩(5颗锆石)中锆石的Hf同位素组成较为接近, $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值介于0.282875~0.282932, 平均值0.282915; $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 变化于13.0~14.9, 平均值14.3, 二阶段模式年龄 $T_{\text{DM}2}$ 为567~464Ma。花岗岩中3颗锆石的 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 值介于0.282912~0.282928, 平均值0.282922, $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 变化于14.1~14.6, 平均值14.4, 二阶段模式年龄 $T_{\text{DM}2}$ 为505~481Ma。

5.3 岩浆岩主-微量元素和Sr-Nd同位素组成

岩浆岩全岩样品的主-微量元素分析结果列于网络版附表6并图示于图10中。辉长闪长岩的主量元素组成具有低 SiO_2 (49.76~55.38wt.%)、低 K_2O (0.32~0.96wt.%)、高 MgO (3.23~6.34wt.%)、高 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (8.36~10.76wt.%)含量的特征, TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、

图 8 中粒辉长闪长岩(a)、细粒辉长闪长岩(b)和花岗岩(c) 锆石CL图像和U-Pb年龄谐和图

图 9 辉长闪长岩和花岗岩的锆石Hf同位素组成
新生大陆地壳范围依据Dhuime等(2011)

Na₂O的含量分别为0.79~1.15wt.%、16.05~20.01wt.%、7.99~9.79wt.%和3.21~4.64wt.%. 计算的 $Mg^{\#} [Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+}) \times 100]$ 值为39.70~55.11, A/CNK值介于0.69~0.84. 在TAS化学分类图解中(图10a), 样品分析点主要落入辉长闪长岩区, 个别点落入辉长岩区域. 在SiO₂-K₂O图解中(图10b), 样品点落入钙碱性-低钾拉斑系列区域. 在TFeO-Na₂O+K₂O-MgO图解中样品分析结果落入钙碱性区域, 靠近矽卡岩型铁矿成岩岩体平均值(图10c). 辉长闪长岩的轻、重稀土含量分别为66.40~78.07ppm和14.27~18.52ppm, 具有较弱的铈负异常($\delta Eu=0.76\sim0.98$), 在球粒陨石标准化稀土元素配分模式图上表现为轻稀土元素相对富集、重稀土元素平坦分布的右倾型(图10d). 在原始地幔标准化微量元素蛛网图中(图10e), 表现为富集大离子亲石元素(LILEs: K、Ba、Sr)、亏损高场强元素(HFSEs: Nb、Ta、Ti、P). 辉长闪长岩中Yb、Sr、Y的含量分别为2.49~3.36ppm、365~677ppm和23.8~29.8ppm. 样品的 $(La/Sm)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 和Sr/Y比值分别为1.92~2.99(平均值2.34)、2.91~4.25和12.54~23.67. 在 $(La/Yb)_N$ -(Yb)_N和Sr/Y-Y图解中样品分析点落入典型岛弧岩石区域(图11). 此外, 样品的La/Nb、Nb/U和Zr/Hf比值分别为3.74~5.23(平均值4.68)、2.40~11.74(平均值5.92)和28.95~42.17(平均值36.81).

花岗岩样品表现为高SiO₂(76.62~77.43wt.%)、低K₂O(~0.40wt.%)、低MgO(0.22~0.27wt.%)、低Fe₂O₃^T

图 10 辉长闪长岩和花岗岩TAS(a)、 SiO_2 - K_2O (b)、 TFeO - $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - MgO (c)、稀土元素配分曲线(d)和微量元素蛛网图(e)

(c) 与矽卡岩型铁成矿有关岩体平均值依据Meinert等(2005); (d), (e) 球粒陨石和原始地幔标准值依据Sun和McDonough(1989); 洋岛玄武岩和地下壳值分别依据Taylor和McLennan(1985, 1995); Sun和McDonough(1989)

(1.87~1.99wt.%)含量的特征, TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 的含量分别为0.24~0.29wt.%, 12.50~12.77wt.%, 0.99~1.13wt.%, 5.99~6.20wt.%. 计算的 $\text{Mg}^\#$ 值为18.19~21.18, A/CNK 值介于1.02~1.03. 在TAS化学分类图解中(图10a), 样品分析点落入花岗岩区. 在 SiO_2 - K_2O 图解中(图10b), 样品点落入低钾拉斑系列区域. 在 TFeO - $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - MgO 图解中落入钙碱性区域, 远离全球矽卡岩铁成矿岩体平均值(图10c). 花岗岩样品的轻、重稀土含量分别为147.98~172.76ppm和35.56~38.37ppm, 具有明显的铕负异常($\delta\text{Eu}=0.52\sim0.54$), 在球粒陨石标准化稀土元素配分模式图上表现为轻稀土元素相对富集、重稀土元素平坦分布的右倾型(图10d). 在原始地幔标准化微量元素蛛网图上(图10e), 表现为显著亏损高场强元素(Nb、Ta、Ti、P)的特征. 花岗岩中Yb、Sr、Y的含量分别为6.70~6.99ppm、109~122ppm和55.0~59.2ppm. 样品的 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和Sr/Y比值分别为2.34~2.60(平均

值2.48)、3.22~3.37和1.84~2.13. 在 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ - $(\text{Yb})_N$ 和Sr/Y-Y图解中样品点落入典型岛弧岩石区域右侧(图11). 此外, 样品的La/Nb、Nb/U和Zr/Hf比值分别为4.04~4.40(平均值4.25)、2.30~3.57(平均值2.74)和33.60~36.35(平均值34.83).

辉长闪长岩和花岗岩的全岩Sr-Nd同位素分析结果列于网络版附表7. 辉长闪长岩和花岗岩Sr-Nd同位素组成较为接近, 其中辉长闪长岩初始Sr同位素组成 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.7039\sim0.7041$, 计算获得 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)=3.32\sim4.33$, 二阶段Nd模式年龄为918~836Ma. 花岗岩初始Sr同位素组成 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i=0.7042$, 计算获得 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)=4.18\sim4.26$, 二阶段Nd模式年龄为848~842Ma.

6 讨论

6.1 火神庙铁矿床的成矿时代与成因

本文用于U-Pb定年的两件石榴子石样品均选自

图 11 辉长闪长岩和花岗岩 $(La/Yb)_N$ - $(Yb)_N$ (a) 和 Sr/Y - Y (b) 判别图解

矿石, 手标本上石榴子石多与透辉石共生(图3e), 并被团块状磁铁矿-黄铁矿包裹(图3a)或被浸染状磁铁矿叠加(图3b和3f), 还可观察到石榴子石先后被绿帘石-磁铁矿和石英脉叠加、交代(图3g)。显微镜下石榴子石被热液石英脉穿切(图4a和4b)或被方解石-石英包裹(图4i)。岩相学特征与矿物共生组合关系表明石榴子石与透辉石等矽卡岩矿物、磁铁矿和硫化物形成于同一热液流体体系, 且石榴子石结晶时间早于磁铁矿和硫化物, 是干矽卡岩阶段蚀变作用的产物。石榴子石的化学组成(钙铁-钙铝榴石; 图6a)、稀土元素组成及明显的铕正异常和铈正异常等地球化学特征(图6d)暗示石榴子石形成于具有较高水/岩比的岩浆热液体系(Jamtveit和Hervig, 1994; Gaspar等, 2008; Park等, 2017), 与前人研究的岩浆热液成因石榴子石特征一致(Deng等, 2017; Zhang等, 2019; Duan等, 2020)。另一方面, 上述石榴子石的地球化学特征显著不同于围岩角闪绿泥片岩中变质成因石榴子石(铁铝-锰铝-钙铝榴石; 图6b和6c), 后者表现为显著亏损轻稀土、富集重稀土和铕的负异常等特征(图6e)。综合分析认为, 本文用于定年的石榴子石是矽卡岩型铁矿床成矿过程中热液作用的产物, 石榴子石的U-Pb年龄可代表火神庙矽卡岩型铁矿床的成矿时代。2件热液石榴子石样品的U-Pb年龄分别为 $(437\pm9)\text{Ma}$ 和 $(437\pm10)\text{Ma}$, 二者在误差范围内完全一致, 表明火神庙铁矿床形成于早志留世, 代表了桐柏地区早古生代成矿事件。

矿石中热液成因石榴子石和围岩中变质成因石榴子石的主量元素和稀土元素组成显著不同, 表明火神

庙铁矿床在成因上与区域变质作用无关。虽然目前未能观察到矽卡岩型铁矿体与岩体之间的直接接触关系, 但紧邻火神庙铁矿床产出的辉长闪长岩($(438\pm4)\text{Ma}$ 和 $(436\pm3)\text{Ma}$)与石榴子石($(437\pm9)\text{Ma}$)的U-Pb年龄在误差范围内完全一致, 暗示二者是同一岩浆活动的产物。此外, 辉长闪长岩高 MgO 、高 Fe_2O_3 、低 K_2O 、低 SiO_2 的含量组成与矽卡岩型铁矿成矿岩浆岩的主量元素组成特征一致(Meinert等, 2005), 也间接说明火神庙矽卡岩化及矽卡岩型铁矿化应该与辉长闪长岩所代表的古生代岩浆活动有关。此外, 流体包裹体岩相学观察表明, 从干矽卡岩阶段的石榴子石、透辉石到湿矽卡岩阶段的绿帘石, 再到硫化物阶段的石英, 这些矿物中均发育含子晶(石盐/钾盐)的流体包裹体(图12), 表明火神庙矽卡岩型铁矿床成矿流体为高盐度流体, 该特征与全球范围内典型岩浆热液成因矽卡岩矿床相似(Meinert等, 2005; Chang等, 2019; 张招崇等, 2021), 而与以低盐度 H_2O - CO_2 为主要成分的变质流体不同(Goldfarb和Groves, 2015; Groves等, 2020), 进一步支持火神庙铁矿床是岩浆热液作用的产物。在火神庙, 目前所揭露的铁矿体多呈透镜状和似层状, 与围岩变质岩的片理构造近于平行, 暗示从辉长闪长岩或其深部岩浆房出溶的岩浆热液沿构造片理运移并交代围岩中的大理岩形成远端铁矿体。在此需要指出的是, 虽然花岗岩的主-微量元素组成与辉长闪长岩所代表的中-基性岩浆岩和全球矽卡岩型铁矿成矿有关岩浆岩在成分上存在显著差异, 但是考虑热液石榴子石的结晶年龄与花岗岩($430\pm4\text{Ma}$)的U-Pb年龄在误差范围内难以区分,

图 12 火神庙铁矿床典型矽卡岩矿物与石英中高盐度流体包裹体显微照片

(a), (b) 石榴子石中含子晶三相流体包裹体与气液两相流体包裹体; (c) 透辉石中含子晶三相流体包裹体; (d) 绿帘石中含子晶三相流体包裹体; (e) 石英中含子晶三相流体包裹体与气液两相流体包裹体。L, 液相; V, 气相; S, 固态子晶; 其他同图3; 比例标尺长度为10 μ m

花岗质岩浆热液成矿的可能性尚无法完全排除。

6.2 成矿构造背景

火神庙铁矿床的成矿时代与辉长闪长岩的侵位时代一致, 二者密切的时空关系暗示它们形成于相同的构造环境, 因此可根据辉长闪长岩和近于同时侵位花岗岩的岩石地球化学特征推断成矿构造背景。辉长闪长岩的稀土和微量元素组成介于下地壳和洋岛玄武岩之间, 整体上高于下地壳低于洋岛玄武岩, 而花岗岩则相对富集轻、重稀土且具有明显的铕负异常($\delta\text{Eu}=0.52\sim0.54$), 其微量元素组成变化范围相对较大(图10d和10e)。辉长闪长岩Yb(2.49~3.36 ppm)、Y(23.8~29.8 ppm)和花岗岩Yb(6.70~6.99 ppm)、Y(55.0~59.2 ppm)的含量均高于大陆地壳平均值(1.9 ppm和19 ppm; Rudnick和Gao, 2003)。与大陆地壳相比(La/Nb=2.2; Barth等, 2000), 辉长闪长岩和花岗岩具有明显偏高的La/Nb比值(平均值分别为4.68和4.25), 暗示大陆地壳并非主要岩浆源区。辉长闪长岩和花岗岩均表现出显著的低Sr/Y和(La/Yb)_N比值特征, 在(La/Yb)_N-(Yb)_N和Sr/Y-Y判别图解中(图11), 二者落入典型岛弧岩石范围或其右侧。在(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_f- $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 图解上, 全岩样品的Sr-Nd同位素组成集中分布于洋岛玄武岩区域(图13), 暗示这套辉长闪长质和花岗质岩浆形成于弧环境

(岛弧或弧后), 对应于早古生代二郎坪洋内弧或弧后盆地的形成演化(Wu和Zheng, 2013; Dong等, 2021)。此外, 锆石的Hf同位素组成($\epsilon_{\text{Hf}}(t)=13.0\sim14.9$)与新生大陆地壳(13.2 ± 1.1); Dhuime等, 2011)和亏损地幔的同位素组成相似(图9)。综合分析认为本文研究的辉长闪长岩和花岗岩形成于弧环境, 为岩石圈地幔和二郎坪洋内弧下地壳部分熔融的产物(Wang H等, 2013; Wang等, 2016, 2017; Zheng等, 2019)。

辉长闪长岩和花岗岩显著富集LILEs和LREE, 而明显亏损HFSEs的特征, 暗示上述岩浆源区曾经受到俯冲板片脱水流体的交代(McCulloch和Gamble, 1991; Thirlwall等, 1994; Davidson, 1996; Manning, 2004; Jiang等, 2006; Zheng, 2012; 陈华勇和吴超, 2020; 魏春景和郑永飞, 2020)。此外, 辉长闪长岩和花岗岩的Nb/U平均值分别为5.92和2.74, 二者均显著低于MORB(47 ± 10); Hofmann等, 1986)和原始地幔的平均值(30; Hofmann等, 1986), 但接近全球俯冲沉积物的平均值(5.32; Plank和Langmuir, 1998)。岩石的Zr/Hf平均值分别为36.81和34.83, 与海洋沉积物Zr/Hf比值接近(~35 ; Plank和Langmuir, 1998)。另外, 辉长闪长岩和花岗岩的(La/Sm)_N平均值分别为2.34和2.48, 更接近全球俯冲沉积物(平均值3.25), 而有别于MORB(平均值0.65)(Plank和Langmuir, 1998; Marschall和Schumacher, 2012)。以上

图 13 辉长闪长岩和花岗岩全岩Sr-Nd同位素组成
MORB和OIB范围依据Kogiso(2007), 数据来自本文和Wang等(2017)

微量元素地球化学特征充分表明, 辉长闪长质岩浆和花岗质岩浆活动与俯冲作用有关, 部分熔融的岩石圈地幔曾受到板片脱水流体的交代。古生代商丹洋向北俯冲, 板片脱水流体交代二郎坪洋内弧之下的岩石圈地幔, 后者部分熔融形成具有弧岩浆特征的钙碱性-低钾拉斑系列岩浆, 这些岩浆沿区域北西向断裂和背斜构造侵位, 形成现今所见呈不规则带状分布的古生代岩浆岩和与之相关的多金属矿床。

古生代火神庙矽卡岩型铁矿床的厘定, 确定性地表明北秦岭桐柏地区发育古生代与俯冲作用有关的弧岩浆活动与热液成矿作用。全球范围内, 汇聚板块边缘俯冲和碰撞环境均可形成矽卡岩型铁铜多金属矿床 (Chang等, 2019), 前者以南美智利铁矿带最为典型 (Sillitoe, 2003; Reich等, 2016; Knipping等, 2019)。智利铁矿带(智利北部-秘鲁南部)主要形成于早白垩世太平洋板块向南美大陆俯冲背景(Chen等, 2013), 由数十个磁铁矿-磷灰石型铁矿床组成, 典型的如Los Colorados矿床(~350Mt; Sillitoe, 2003; Knipping等, 2015a, 2015b)。此外, 瑞典基鲁纳地区矽卡岩型、磁铁矿-磷灰石型铁矿床形成于弧后环境(Allen等, 1996)。弧或弧后环境通常形成一套拉斑玄武质-钙碱性岩浆岩, 岩性变化从辉

长岩到花岗闪长岩, 这些岩浆岩形成于俯冲板片回撤期间的伸展-转换拉伸背景, 深成岩浆沿平行于弧的地壳尺度平移断层侵位和成矿(Sillitoe, 2003; Knipping等, 2015a)。北秦岭桐柏地区古生代低钾拉斑-钙碱性系列岩浆岩(辉长岩-辉长闪长岩-闪长岩-花岗闪长岩-花岗岩)、平行于商丹洋俯冲的北西向断裂构造(例如: 瓦穴子断裂、朱夏断裂)以及二郎坪洋内弧/弧后环境等均可与南美智利铁矿带良好类比, 它们共同证实全球范围内俯冲环境下与钙碱性-拉斑玄武质岩浆活动有关的铁成矿作用。综上所述, 火神庙矽卡岩型铁矿床和相关岩浆岩是古生代商丹洋俯冲构造背景下弧岩浆作用的产物。

6.3 对北秦岭-桐柏古生代成矿作用的启示

桐柏地区古生代北西向构造体系形成于志留纪商丹洋斜向俯冲背景(Ratschbacher等, 2003), 区内古生代岩浆岩和多金属矿床的空间分布主要受以瓦穴子断裂为代表的北西向断裂构造和河前庄背斜的控制。侵入二郎坪群的桃园复式岩体、黄岗复式岩体和辉长岩-辉长闪长岩脉均形成于早志留世(444~440Ma; Wang H等, 2013; Wang等, 2016, 2017; Zheng等, 2019)。除本文

研究的古生代火神庙矽卡岩型铁矿床外, 河前庄背斜北翼还分布有上杨树沟、楼子庄等铁矿点, 并在区内形成长约4.5km的铁矿带(图1b)。此外, 桐柏地区及外围还分布有铁山、金牛山、宝石崖、条山等多处铁矿床和矿点, 这些矿床(点)在早期的勘查工作中多被视为变质成因铁矿床(河南省地质局区域地质测量队, 1968)。本文对火神庙铁矿床的研究, 暗示桐柏地区这些空间关系密切、受区域构造控制、矿化特征相似的矽卡岩型铁矿床均有可能是古生代岩浆活动的产物, 为区域铁矿床的成因模式提供了新的证据。本文研究结果和区域成岩成矿年龄数据说明, 桐柏地区古生代在商丹洋俯冲背景下, 伴随有强烈的构造运动、岩浆活动和成矿作用, 它们是原特提斯洋闭合环境下构造-岩浆活动和成矿事件的响应。

矽卡岩型铁矿床成矿作用多与中基性侵入体有关(赵一鸣等, 1990; Meinert等, 2005)。火神庙铁矿床附近产出的辉长闪长岩是早志留世商丹洋俯冲背景下弧岩浆活动的产物。具有相似构造背景和岩石地球化学特征的古生代中基性岩浆岩, 除桐柏地区沿桃园岩体与二郎坪群接触带侵位的辉长岩-辉长闪长岩外(Wang H等, 2013), 在北秦岭南阳盆地西侧二郎坪群地层内亦有产出(Abdallsamed等, 2017), 岩性为高镁闪长岩-花岗闪长岩, 形成于早志留世443~438Ma, 为商丹洋俯冲背景下板片脱水流体交代地幔橄榄岩局部熔融的产物。这些分布于北秦岭-桐柏地区的古生代中基性岩浆岩, 其构造背景和岩石地球化学特征均可与南美安第斯山脉中生代太平洋板块俯冲背景下的拉斑玄武质-钙碱性岩浆岩相类比(Chen等, 2013; Sillitoe, 2003), 暗示以商丹缝合带为界的北秦岭古生代造山系统具有较大的成矿潜力。含有大理岩的二郎坪群和秦岭群均产出古生代岩浆岩, 这些岩体周围是寻找古生代矽卡岩型矿床及与之相关岩浆热液矿床的有利地区。

7 结论

石榴子石U-Pb定年结果证明北秦岭桐柏地区火神庙矽卡岩型铁矿床形成于早志留世(437±9)Ma和(437±10)Ma。紧邻火神庙铁矿床产出的辉长闪长岩锆石U-Pb年龄为(438±4)Ma和(436±3)Ma, 花岗岩锆石U-Pb年龄为(430±4)Ma。矿物化学和同位素年代学研究结果显示, 火神庙铁矿床的成因与辉长闪长质岩浆及

相关岩浆热液活动有关, 代表了桐柏地区古生代中基性岩浆热液成矿事件。辉长闪长岩和花岗岩的全岩主-微量元素、Sr-Nd同位素和锆石Hf同位素组成特征指示, 与成矿有关的岩浆是商丹洋俯冲过程中受板片脱水流体交代的岩石圈地幔部分熔融的产物。与商丹洋俯冲作用有关的早古生代火神庙矽卡岩型铁矿床的厘定, 为在桐柏地区和北秦岭造山带寻找古生代多金属矿床提供了新的视角。

致谢 感谢两位匿名审稿专家审阅全文并提出建设性修改意见, 使论文质量得以显著提高。《中国科学: 地球科学》编委陈华勇研究员和主编郑永飞院士为本文提供了宝贵的建议。感谢武汉理工大学材料研究与测试中心聂晓蕾老师、杨梅君老师和武汉上谱分析科技有限责任公司刘峥实验员在电子探针和锆石Hf同位素测试过程中提供的帮助。

参考文献

- 陈华勇, 吴超. 2020. 俯冲带斑岩铜矿系统成矿机理与主要挑战. 中国科学: 地球科学, 50: 865-886
- 程昊, 徐乃潇. 2020. 基于石榴子石的变质岩年代学. 地球科学进展, 35: 991-1005
- 河南省地质局区域地质测量队. 1968. 1:20万区域地质测量报告(桐柏幅)下册. 1-73
- 河南省地质局区域地质测量队. 1975. 1:5万区域地质调查报告-河南省桐柏县北部(矿产部分). 1-83
- 江思宏, 聂凤军, 方东会, 刘翼飞, 张万益, 许东青, 张志军. 2009a. 河南桐柏围山城地区主要金银矿床的成矿年代学研究. 矿床地质, 28: 63-72
- 江思宏, 聂凤军, 方东会, 刘翼飞. 2009b. 河南桐柏围山城地区侵入岩年代学与地球化学特征. 地质学报, 83: 1011-1029
- 李桦, 朱赖民, 张国伟, 郭波, 弓虎军, 姚安平. 2010. 北秦岭西部陕西铜峪VHMS型铜矿床矿化地质特征、成矿背景与矿床成因. 中国科学: 地球科学, 40: 970-995
- 李晶, 仇建军, 孙亚莉. 2009. 河南银洞沟金银铂矿床镓-铟同位素定年和加里东期造山-成矿事件. 岩石学报, 25: 2763-2768
- 刘晓春, 李三忠, 江博明. 2015. 桐柏-红安造山带的构造演化: 从大洋俯冲/增生到陆陆碰撞. 中国科学: 地球科学, 45: 1088-1108
- 刘翼飞, 江思宏, 方东会, 刘妍. 2008. 河南桐柏老湾花岗岩体锆石SHRIMP U-Pb年龄及其地质意义. 岩石矿物学杂志, 27: 519-523
- 孟庆任. 2017. 秦岭的由来. 中国科学: 地球科学, 47: 412-420
- 魏春景, 吴玉新, 倪云燕, 陈斌, 王式光. 1999. 河南桐柏地区榴辉岩的特征及其地质意义. 科学通报, 44: 1882-1885
- 魏春景, 郑永飞. 2020. 大洋俯冲带变质作用, 流体行为与岩浆作用.

- 中国科学: 地球科学, 50: 1–27
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 肖庆辉. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社. 1–855
- 张静, 陈衍景, 李国平, 李忠烈, 王志光. 2004. 河南内乡县银洞沟银矿地质和流体包裹体特征及成因类型. *矿物岩石*, 24: 55–64
- 张招崇, 李厚民, 李建威, 宋谢炎, 胡浩, 李立兴, 柴凤梅, 侯通, 许德如. 2021. 我国铁矿成矿背景与富铁矿成矿机制. *中国科学: 地球科学*, 51: 827–852
- 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 李大新, 蒋崇俊. 1990. 中国矽卡岩矿床. 北京: 地质出版社. 1–354
- Abdallsamed M I M, Wu Y B, Zhang W, Zhou G, Wang H, Yang S. 2017. Early Paleozoic high-Mg granodiorite from the Erlangping unit, North Qinling Orogen, Central China: Partial melting of metasomatic mantle during the initial back-arc opening. *Lithos*, 288–289: 282–294
- Allen R L, Lundstrom I, Ripa M, Christofferson H. 1996. Facies analysis of a 1.9 Ga, continental margin, back-arc, felsic caldera province with diverse Zn-Pb-Ag-(Cu-Au) sulfide and Fe oxide deposits, Bergslagen Region, Sweden. *Econ Geol*, 91: 979–1008
- Barth M G, McDonough W F, Rudnick R L. 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chem Geol*, 165: 197–213
- Blichert-Toft J, Chauvel C, Albarède F. 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by Magnetic Sector-Multiple Collector ICP-MS. *Contrib Mineral Petrol*, 127: 248–260
- Burisch M, Gerdes A, Meinert L D, Albert R, Seifert T, Gutzmer J. 2019. The essence of time-fertile skarn formation in the Variscan Orogenic Belt. *Earth Planet Sci Lett*, 519: 165–170
- Cao H W, Zhang S T, Santosh M, Zheng L, Tang L, Li D, Zhang X H, Zhang Y H. 2015. The Luanchuan Mo-W-Pb-Zn-Ag magmatic-hydrothermal system in the East Qinling metallogenic belt, China: Constrains on metallogenesis from C-H-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isochron ages. *J Asian Earth Sci*, 111: 751–780
- Cao M P, Yao J M, Deng X H, Yang F J, Mao G Z, Mathur R. 2017. Diverse and multistage Mo, Au, Ag-Pb-Zn and Cu deposits in the Xiong'er Terrane, East Qinling: From Triassic Cu mineralization. *Ore Geol Rev*, 81: 565–574
- Chang Z S, Shu Q H, Meinert L D. 2019. Skarn deposits of China. In: Chang Z S, Goldfarb R J, eds. *Mineral Deposits of China*. Society of Economic Geologists. 189–234
- Chen H Y, Cooke D R, Baker M J. 2013. Mesozoic iron oxide copper-gold mineralization in the central Andes and the Gondwana supercontinent breakup. *Econ Geol*, 108: 37–44
- Corfu F, Hanchar J M, Hoskin P W O, Kinny P. 2003. Atlas of zircon textures. *Rev Mineral Geochem*, 53: 469–500
- Davidson J P. 1996. Deciphering mantle and crustal signatures in subduction zone magmatism. *Geophys Monogr*, 96: 251–262
- Deng J, Wang Q F. 2016. Gold mineralization in China: Metallogenic provinces, deposit types and tectonic framework. *Gondwana Res*, 36: 219–274
- Deng X D, Li J W, Luo T, Wang H Q. 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry. *Contrib Mineral Petrol*, 172: 71
- Deng X H, Chen Y J, Santosh M, Zhao G C, Yao J M. 2013a. Metallogeny during continental outgrowth in the Columbia supercontinent: Isotopic characterization of the Zhaiwa Mo-Cu system in the North China Craton. *Ore Geol Rev*, 51: 43–56
- Deng X H, Chen Y J, Santosh M, Yao J M. 2013b. Genesis of the 1.76 Ga Zhaiwa Mo-Cu and its link with the Xiong'er volcanics in the North China Craton: Implications for accretionary growth along the margin of the Columbia supercontinent. *Precambrian Res*, 227: 337–348
- Deng X H, Chen Y J, Santosh M, Yao J M. 2013c. Re-Os geochronology, fluid inclusions and genesis of the 0.85 Ga Tumen molybdenite-fluorite deposit in Eastern Qinling, China: Implications for pre-Mesozoic Mo enrichment and tectonic setting. *Geol J*, 48: 484–497
- Dhuime B, Hawkesworth C, Cawood P. 2011. When continents formed. *Science*, 331: 154–155
- Dong Y P, Zhang G W, Neubauer F, Liu X M, Genser J, Hauzenberger C. 2011. Tectonic evolution of the Qinling Orogen, China: Review and synthesis. *J Asian Earth Sci*, 41: 213–237
- Dong Y P, Zhang X N, Liu X M, Li W, Chen Q, Zhang G W, Zhang H F, Yang Z, Sun S S, Zhang F F. 2015. Propagation tectonics and multiple accretionary processes of the Qinling Orogen. *J Asian Earth Sci*, 104: 84–98
- Dong Y P, Santosh M. 2016. Tectonic architecture and multiple orogeny of the Qinling Orogenic Belt, Central China. *Gondwana Res*, 29: 1–40
- Dong Y P, Sun S S, Santosh M, Zhao J, Sun J P, He D F, Shi X H, Hui B, Cheng C, Zhang G W. 2021. Central China Orogenic Belt and amalgamation of East Asian continents. *Gondwana Res*, doi: 10.1016/j.gr.2021.03.006
- Duan Z, Gleeson S A, Gao W S, Wang F Y, Li C J, Li J W. 2020. Garnet U-Pb dating of the Yanan Au-Cu skarn deposit, Luxi district, North China Craton: Implications for district-wide coeval Au-Cu and Fe skarn mineralization. *Ore Geol Rev*, 118: 103310
- Fan G H, Li J W, Deng X D, Gao W S, Li S Y. 2021. Age and origin of the Dongping Au-Te deposit in the North China Craton revisited: Evidence from paragenesis, geochemistry, and *in situ* U-Pb geochronology of garnet. *Econ Geol*, 116: 963–985
- Fisher C M, Vervoort J D, Hanchar J M. 2014. Guidelines for reporting

- zircon Hf isotopic data by LA-MC-ICPMS and potential pitfalls in the interpretation of these data. *Chem Geol*, 363: 125–133
- Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, Moretti R. 2008. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 185–205
- Gevedon M, Seman S, Barnes J D, Lackey J S, Stockli D F. 2018. Unraveling histories of hydrothermal systems via U-Pb laser ablation dating of skarn garnet. *Earth Planet Sci Lett*, 498: 237–246
- Goldfarb R J, Groves D I, Gardoll S. 2001. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis. *Ore Geol Rev*, 18: 1–75
- Goldfarb R J, Taylor R D, Collins G S, Goryachev N A, Orlandini O F. 2014. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia. *Gondwana Res*, 25: 48–102
- Goldfarb R J, Groves D I. 2015. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos*, 233: 2–26
- Goldfarb R J, Qiu K F, Deng J, Chen Y J, Yang L Q. 2019. Orogenic gold deposits of China. In: Chang Z S, Goldfarb R J, eds. *Mineral Deposits of China*. Society of Economic Geologists. 22: 263–324
- Groves D I, Santosh M, Deng J, Wang Q F, Yang L Q, Zhang L. 2020. A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration. *Miner Depos*, 55: 275–292
- Hacker B R, Ratschbacher L, Liou J G. 2004. Subduction, collision and exhumation in the ultrahigh-pressure Qinling-Dabie orogen. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 226: 157–175
- Hofmann A W, Jochum K P, Seufert M, White W M. 1986. Nb and Pb in oceanic basalts: New constraints on mantle evolution. *Earth Planet Sci Lett*, 79: 33–45
- Horstwood M S A, Košler J, Gehrels G, Jackson S E, McLean N M, Paton C, Pearson N J, Sircombe K, Sylvester P, Vermeesch P, Bowring J F, Condon D J, Schoene B. 2016. Community-derived standards for LA-ICP-MS U-(Th)-Pb geochronology-uncertainty propagation, age interpretation and data reporting. *Geostand Geoanal Res*, 40: 311–332
- Hu F Y, Liu S W, Ducea M N, Chapman J B, Wu F Y, Kusky T. 2020. Early Mesozoic magmatism and tectonic evolution of the Qinling Orogen: Implications for oblique continental collision. *Gondwana Res*, 88: 296–332
- Hu Z C, Gao S, Liu Y S, Hu S H, Chen H H, Yuan H L. 2008. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *J Anal At Spectrom*, 23: 1093–1101
- Hu Z C, Liu Y S, Gao S, Liu W G, Zhang W, Tong X R, Lin L, Zong K Q, Li M, Chen H H, Zhou L, Yang L. 2012. Improved *in situ* Hf isotope ratio analysis of zircon using newly designed X skimmer cone and jet sample cone in combination with the addition of nitrogen by laser ablation multiple collector ICP-MS. *J Anal At Spectrom*, 27: 1391–1399
- Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Gao S, Li M, Zong K Q, Chen H H, Hu S H. 2015. “Wave” signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Anal Chem*, 87: 1152–1157
- Jamtveit B, Hervig R L. 1994. Constraints on transport and kinetics in hydrothermal systems from zoned garnet crystals. *Science*, 263: 505–508
- Jiang Y H, Jiang S Y, Ling H F, Dai B Z. 2006. Low-degree melting of a metasomatized lithospheric mantle for the origin of Cenozoic Yulong monzogranite-porphyry, east Tibet: Geochemical and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints. *Earth Planet Sci Lett*, 241: 617–633
- Jin C, Chen W T, Gao X Y, Li X C, Bao Z W, Zhao T P. 2019. Origin of the Wangpingxigou Pb-Zn deposit in East Qinling Orogenic Belt, China: Distal response to the giant Donggou porphyry Mo system? *Ore Geol Rev*, 109: 101–116
- Knipping J L, Bilenker L D, Simon A C, Reich M, Barra F, Deditius A P, Lundstrom C, Bindeman I, Munizaga R. 2015a. Giant Kiruna-type deposits form by efficient flotation of magmatic magnetite suspensions. *Geology*, 43: 591–594
- Knipping J L, Bilenker L D, Simon A C, Reich M, Barra F, Deditius A P, Wälle M, Heinrich C A, Holtz F, Munizaga R. 2015b. Trace elements in magnetite from massive iron oxide-apatite deposits indicate a combined formation by igneous and magmatic-hydrothermal processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 171: 15–38
- Knipping J L, Webster J D, Simon A C, Holtz F. 2019. Accumulation of magnetite by flotation on bubbles during decompression of silicate magma. *Sci Rep*, 9: 3852
- Kogiso T. 2007. A geochemical and petrological view of mantle plume. In: Yuen D A, Maruyama S, Karato S I, Windley B F, eds. *Superplumes: Beyond Plate Tectonics*. Dordrecht: Springer. 165–186
- Li D F, Fu Y, Sun X M. 2018. Onset and duration of Zn-Pb mineralization in the Talate Pb-Zn(-Fe) skarn deposit, NW China: Constraints from spessartine U-Pb dating. *Gondwana Res*, 63: 117–128
- Li N, Chen Y J, Santosh M, Yao J M, Sun Y L, Li J. 2011. The 1.85 Ga Mo mineralization in the Xiong'er terrane, China: Implications for metallogeny associated with assembly of the Columbia supercontinent. *Precambrian Res*, 186: 220–232
- Li N, Chen Y J, Deng X H, Yao J M. 2014. Fluid inclusion geochemistry and ore genesis of the Longmendian Mo deposit in the East Qinling Orogen: Implication for migmatitic-hydrothermal mineralization. *Ore Geol Rev*, 63: 520–531
- Li N, Chen Y J, Santosh M, Pirajno F. 2018. Late Mesozoic granitoids in the Qinling Orogen, Central China, and tectonic significance. *Earth-Sci Rev*, 182: 141–173

- Li S Z, Jahn B M, Zhao S J, Dai L M, Li X Y, Suo Y H, Guo L L, Wang Y M, Liu X C, Lan H Y, Zhou Z Z, Zheng Q L, Wang P C. 2017. Triassic southeastward subduction of North China Block to South China Block: Insights from new geological, geophysical and geochemical data. *Earth-Sci Rev*, 166: 270–285
- Li Z K, Bi S J, Li J W, Zhang W, Cooke D R, Selby D. 2017. Distal Pb–Zn–Ag veins associated with the world-class Donggou porphyry Mo deposit, southern North China Craton. *Ore Geol Rev*, 82: 232–251
- Lin J, Liu Y S, Yang Y H, Hu Z C. 2016. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sci*, 1: 5–27
- Liu J J, Liu C H, Carranza E J M, Li Y J, Mao Z H, Wang J P, Wang Y H, Zhang J, Zhai D G, Zhang H F, Shan L, Zhu L M, Lu R K. 2015. Geological characteristics and ore-forming process of the gold deposits in the Western Qinling region, China. *J Asian Earth Sci*, 103: 40–69
- Liu L, Liao X Y, Wang Y W, Wang C, Santosh M, Yang M, Zhang C L, Chen D L. 2016. Early Paleozoic tectonic evolution of the North Qinling Orogenic Belt in Central China: Insights on continental deep subduction and multiphase exhumation. *Earth-Sci Rev*, 159: 58–81
- Liu X C, Jahn B M, Hu J, Li S Z, Liu X, Song B. 2011. Metamorphic patterns and SHRIMP zircon ages of medium-to-high grade rocks from the Tongbai Orogen, Central China: Implications for multiple accretion/collision processes prior to terminal continental collision. *J Metamorph Geol*, 29: 979–1002
- Liu X C, Jahn B M, Li S Z, Liu Y S. 2013. U–Pb zircon age and geochemical constraints on tectonic evolution of the Paleozoic accretionary orogenic system in the Tongbai orogen, central China. *Tectonophysics*, 599: 67–88
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem Geol*, 257: 34–43
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q, Wang D B. 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. *J Petrol*, 51: 537–571
- Ludwig K. 2010. Isoplot/Ex version 4.1: A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication No. 4
- Manning C. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth Planet Sci Lett*, 223: 1–16
- Mao J W, Qiu Y M, Goldfarb R J, Zhang Z C, Garwin S, Ren F S. 2002. Geology, distribution, and classification of gold deposits in the Western Qinling belt, Central China. *Miner Depos*, 37: 352–377
- Mao J W, Xie G Q, Bierlein F, Qü W J, Du A D, Ye H S, Pirajno F, Li H M, Guo B J, Li Y F, Yang Z Q. 2008. Tectonic implications from Re–Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling–Dabie orogenic belt. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 4607–4626
- Mao J W, Pirajno F, Xiang J F, Gao J J, Ye H S, Li Y F, Guo B J. 2011. Mesozoic molybdenum deposits in the east Qinling–Dabie orogenic belt: Characteristics and tectonic settings. *Ore Geol Rev*, 43: 264–293
- Marschall H R, Schumacher J C. 2012. Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nat Geosci*, 5: 862–867
- McCulloch M T, Gamble J A. 1991. Geochemical and geodynamical constraints on subduction zone magmatism. *Earth Planet Sci Lett*, 102: 358–374
- Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. 2005. 100th anniversary special paper: World skarn deposits. *Econ Geol*, 100: 299–336
- Meng Q R, Zhang G W. 1999. Timing of collision of the North and South China Blocks: Controversy and reconciliation. *Geology*, 27: 123–126
- Park C, Song Y, Kang I M, Shim J, Chung D, Park C S. 2017. Metasomatic changes during periodic fluid flux recorded in grandite garnet from the Weondong W-skarn deposit, South Korea. *Chem Geol*, 451: 135–153
- Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem Geol*, 145: 325–394
- Ratschbacher L, Hacker B R, Calvert A, Webb L E, Grimmer J C, McWilliams M O, Ireland T, Dong S, Hu J. 2003. Tectonics of the Qinling (Central China): Tectonostratigraphy, geochronology, and deformation history. *Tectonophysics*, 366: 1–53
- Reich M, Simon A C, Deditius A, Barra F, Chrysosoulis S, Lagas G, Tardani D, Knipping J, Bilenker L, Sánchez-Alfaro P, Roberts M P, Munizaga R. 2016. Trace element signature of pyrite from the Los Colorados iron oxide-apatite (IOA) deposit, Chile: A missing link between Andean IOA and iron oxide copper-gold systems? *Econ Geol*, 111: 743–761
- Ren L, Liang H, Bao Z, Huang W. 2021. Early Paleozoic magmatic “flare-ups” in Western Qinling orogeny, China: New insights into the convergence history of the North and South China Blocks at the northern margin of Gondwana. *Lithos*, 380–381: 105833
- Rudnick R L, Gao S. 2003. Composition of the continental crust. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. Pergamon: Oxford. 1–64
- Russell W A, Papanastassiou D A, Tombrello T A. 1978. Ca isotope fractionation on the earth and other solar system materials. *Geochim*

- Cosmochim Acta*, 42: 1075–1090
- Salnikova E B, Chakhmouradian A R, Stifreeva M V, Reguir E P, Kotov A B, Gritsenko Y D, Nikiforov A V. 2019. Calcic garnets as a geochronological and petrogenetic tool applicable to a wide variety of rocks. *Lithos*, 338-339: 141–154
- Seman S, Stockli D F, McLean N M. 2017. U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet. *Chem Geol*, 460: 106–116
- Sillitoe R H. 2003. Iron oxide-copper-gold deposits: An Andean view. *Miner Depos*, 38: 787–812
- Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, Long J, Williams C T. 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. *J Petrol*, 45: 457–484
- Stifreeva M V, Salnikova E B, Arzamastsev A A, Kotov A B, Grozdev V Y. 2020. Calcific garnets as a source of information on the age of ultramafic alkaline intrusions in the Kola magmatic province. *Petrology*, 28: 62–72
- Sun S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geol Soc Lond Spec Publ*, 42: 313–345
- Sun Z Y, Wang J B, Wang Y W, Long L L. 2020. Zircon and garnet U-Pb dating and *in situ* trace element of magnetite from the Hongyuntan Fe deposit, Eastern Tianshan, NW China. *Ore Geol Rev*, 127: 103813
- Sun Z Y, Wang J B, Wang Y W, Long L L. 2021. Multigeneration garnets record the fluid evolution of volcanic-hosted skarn iron deposit: Study of the Yamansu deposit, NW China. *Ore Geol Rev*, 132: 104004
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell. 312
- Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys*, 33: 241–265
- Tera F, Wasserburg G J. 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 14: 281–304
- Thirlwall M F, Smith T E, Graham A M, Theodorou N, Hollings P, Davidson J P, Arculus R J. 1994. High field strength element anomalies in arc lavas: Source or process? *J Petrol*, 35: 819–838
- Vermeesch P. 2018. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geosci Front*, 9: 1479–1493
- Wafforn S, Seman S, Kyle J R, Stockli D, Leys C, Sonbait D, Cloos M. 2018. Andradite garnet U-Pb geochronology of the big gossan skarn, Ertsberg-Grasberg mining district, Indonesia. *Econ Geol*, 113: 769–778
- Wang H, Wu Y B, Qin Z W, Zhu L Q, Liu Q, Liu X C, Gao S, Wijbrans J R, Zhou L, Gong H J, Yuan H L. 2013. Age and geochemistry of Silurian gabbroic rocks in the Tongbai orogen, central China: Implications for the geodynamic evolution of the North Qinling arc-back-arc system. *Lithos*, 179: 1–15
- Wang H, Wu Y B, Gao S, Qin Z W, Hu Z C, Zheng J P, Yang S H. 2016. Continental growth through accreted oceanic arc: Zircon Hf-O isotope evidence for granitoids from the Qinling orogen. *Geochim Cosmochim Acta*, 182: 109–130
- Wang H, Wu Y B, Yang J H, Qin Z W, Duan R C, Zhou L, Yang S H. 2017. Crustal basement controls granitoid magmatism, and implications for generation of continental crust in subduction zones: A Sr-Nd-Hf-O isotopic study from the Paleozoic Tongbai orogen, central China. *Lithos*, 282-283: 298–315
- Wang X X, Wang T, Zhang C L. 2013. Neoproterozoic, Paleozoic, and Mesozoic granitoid magmatism in the Qinling Orogen, China: Constraints on orogenic process. *J Asian Earth Sci*, 72: 129–151
- Wu Y B, Zheng Y F. 2013. Tectonic evolution of a composite collision orogen: An overview on the Qinling-Tongbai-Hong'an-Dabie-Sulu orogenic belt in central China. *Gondwana Res*, 23: 1402–1428
- Xiong X, Zhu L M, Li B, Zhang G W, Gong H J, Zheng J, Jiang H. 2015. Zircon U-Pb geochronology and geochemical characteristics of the volcanic host rocks from the Tongyu VHMS copper deposit in the western North Qinling Orogen and their geological significance. *Acta Geol Sin-Engl Ed*, 89: 1926–1946
- Xue S, Ling M X, Liu Y L, Kang Q Q, Huang R F, Zhang Z K, Sun W D. 2020. The formation of the giant Huayangchuan U-Nb deposit associated with carbonatite in the Qingling Orogenic Belt. *Ore Geol Rev*, 122: 103498
- Yan S, Zhou R J, Niu H C, Feng Y X, Nguyen A D, Zhao Z H, Yang W B, Dong Q, Zhao J X. 2020. LA-MC-ICP-MS U-Pb dating of low-U garnets reveals multiple episodes of skarn formation in the volcanic-hosted iron mineralization system, Awulale belt, Central Asia. *GSA Bull*, 132: 1031–1045
- Yang M Z, Fu J J, Ren A Q. 2015. Recognition of Yanshanian magmatic-hydrothermal gold and polymetallic gold mineralization in the Laowan gold metallogenic belt, Tongbai Mountains: New evidence from structural controls, geochronology and geochemistry. *Ore Geol Rev*, 69: 58–72
- Yang M Z, Jiang S Y, Zhao K D, Zhou Y Y, Zhang D. 2021. Two episodic Au-Mo mineralization in the Laowan district from the Tongbai orogenic belt of China: Constraints from U-Pb dating of zircon, rutile, and REE phosphate, and Re-Os dating of molybdenite. *Gondwana Res*, 96: 142–162
- Yuan F, Jiang S Y, Liu J J, Liu G, Zhang S, Sha Y Z. 2020. Origin and evolution of uraniferous pegmatite: A case study from the Xiaohuacha granite-pegmatite system and related country rocks in the Shangdan uranium mineralization district of North Qinling

- Orogenic Belt, China. *Lithos*, 356-357: 105379
- Zang Z J, Dong L L, Liu W, Zhao H, Wang X S, Cai K D, Wan B. 2019. Garnet U-Pb and O isotopic determinations reveal a shear-zone induced hydrothermal system. *Sci Rep*, 9: 10382
- Zhang J, Chen Y J, Pirajno F, Deng J, Chen H Y, Wang C M. 2013. Geology, C-H-O-S-Pb isotope systematics and geochronology of the Yindongpo gold deposit, Tongbai Mountains, central China: Implication for ore genesis. *Ore Geol Rev*, 53: 343–356
- Zhang S T, Chen H Y, Shu Q H, Zhang Y, Chu G B, Chen J M, Tan J. 2019. Unveiling growth histories of multi-generational garnet in a single skarn deposit via newly-developed LA-ICP-MS U-Pb dating of grandite. *Gondwana Res*, 73: 65–76
- Zheng F, Dai L Q, Zhao Z F, Zheng Y F, Xu Z. 2019. Recycling of paleo-oceanic crust: Geochemical evidence from Early Paleozoic mafic igneous rocks in the Tongbai Orogen, Central China. *Lithos*, 328-329: 312–327
- Zheng Y F. 2012. Metamorphic chemical geodynamics in continental subduction zones. *Chem Geol*, 328: 5–48

(责任编辑: 陈华勇)