

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

江西相山下家岭稀土矿风化球体中表生稀土矿物的发现及其指示意义

杨永乐^{1*}

1. 东华理工大学 地球科学学院, 南昌市 330000

相山下家岭风化壳淋积型稀土矿床的风化球体中稀土元素异常富集。为了探讨其稀土元素异常富集的主要原因, 利用扫描电镜、电子探针以及激光拉曼, 对该稀土矿中不同风化程度的风化球体开展了精细矿物学研究。结果显示: 风化球体中大量发育次生稀土矿物。该矿物主要分布在黑云母解理以及斜长石的风化孔洞中。其 $\Sigma \text{REY}_2\text{O}_3$ 含量为 69.04%~80.89%, 富 La_2O_3 、 Nd_2O_3 以及 Y_2O_3 , 几乎不含 Ce_2O_3 , 含有一定量的 F。拉曼测试显示多个谱峰, 拉曼位移位于 741 cm^{-1} 、 1097 cm^{-1} 的谱峰可能分别反映 CO_3^{2-} 的 ν_4 面内弯曲振动和 ν_1 对称伸缩振动, 位于 272 cm^{-1} 的谱峰可能与卤族元素 F 有关, $3100\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰可能对应 OH 的伸缩振动。综合探针和拉曼的测试结果, 判断该矿物可能为含

羟基的稀土氟碳酸盐矿物。这种次生矿物的形成过程可能如下: 富稀土的流体流经风化球体时, 黑云母和斜长石风化形成的粘土矿物可以吸附稀土元素, 使粘土矿物附近的稀土浓度骤升, 当稀土浓度、碳酸根离子、氟离子的浓度超过一定阈值时沉淀, 这部分稀土元素以表生稀土氟碳酸盐矿物的形式赋存于风化球体中。然而随风化程度进一步增强, 表生稀土氟碳酸盐矿物分解, 稀土元素被释放。风化球体中表生稀土矿物的形成与分解使得风化球体在下家岭稀土矿的成矿过程中起到了由稀土“汇”到稀土“源”的角色转变。

关键词: 风化球体, 表生稀土氟碳酸盐矿物, 风化壳淋积型稀土矿

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41972071、41862004)

第一作者简介: 杨永乐 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 矿产普查与勘探。Email: 804160288@qq.com

*通信作者简介: 李光来 (1983-), 教授, 研究方向: 花岗岩与成矿作用。Email: liguanglei@ecit.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

新疆东天山红石铜矿床成矿流体演化过程中绿泥石、石英及黄铁矿微量元素行为示踪

成曦晖^{1*}, 凌明星¹, 负丽¹, 张志欣², 耿新霞³, 杨富全³

1. 东华理工大学 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 南昌 330013;

2. 中国科学院新疆生态与地理研究所 新疆矿产资源研究中心, 乌鲁木齐 830011;

3. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037

红石矿床位于东天山卡拉塔格矿集区, 探明铜储量 8.3 万 t, 平均品位 0.83%, 赋存于奥陶系大柳沟组火山岩中。前人研究对矿床成因存在斑岩型、浅成低温热液型与 VMS 型之争, 且成矿流体温度-压力条件、金属置换机制等关键问题尚未明晰。矿区内广泛发育多期次绿泥石、石英与黄铁矿, 为示踪热液演化提供了理想对象。研究采集了钻孔及坑道样品, 采用阴极发光 (CL)、背散射成像 (BSE)、电子探针 (EPMA) 及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 技术, 系统分析三个成矿阶段 (石英-黄铁矿阶段、石英-黄铜矿-黄铁矿阶段、石英-方解石-黄铁矿阶段) 绿泥石、石英与黄铁矿的主微量元素组成。结果显示, 绿泥石分为富铁绿泥石 (Chl-1), 富铝绿泥石 (Chl-2) 与富镁绿泥石 (Chl-3), Fe/(Fe+Mg) 比值分别为 0.52~0.61、0.35~0.57、0.35~0.41, 显示随成矿过程中铁含量降低、镁含量升高趋势。温度计算表明 Chl-1 形成温度为 251~357 °C, Chl-2 为 201~270 °C, Chl-3 为 117~211 °C, 与流体包裹体均一温度 (108~299 °C) 一致。氧逸度 ($\log f_{O_2}$) 与硫逸度 ($\log f_{S_2}$) 从 Chl-1 (-37.25~-31.20; -11.58~-10.96) 向 Chl-3 (-46.86~-41.48; -13.60~-11.75) 递减, 指示流体由氧化向弱还原环境演化。石英中 Al 含量从早期 Qtz-1 (均值 4600.5×10^{-6}) 向晚期 Qtz-3

(327.0×10^{-6}) 递减, 反映热液 pH 值升高。Ti 含量呈反向趋势 (Qtz-1= 2.1×10^{-6} , Qtz-3= 180.0×10^{-6}), 与阴极发光强度变化无关, 表明 Ti 并非石英发光主控因素。Li-Al 正相关及 Ti-Ge 置换机制揭示微量元素以类质同象形式进入石英晶格。三期黄铁矿 (Py1-Py3) Co/Ni 比值均值分别为 158.6、161.7、11.7, 具典型热液成因特征 (Co/Ni>1)。主成矿期 Py2 发育多孔结构及 Ag/As、As/Sb 高比值, 结合流体包裹体证据, 指示硫化物流体沸腾导致金属快速沉淀。Se 含量从 Py1 (均值 83.8×10^{-6}) 向 Py3 (215.9×10^{-6}) 递增, 反映成矿过程中流体氧化程度增强。红石矿床成矿流体经历早期高温氧化 (~300 °C)、中期中温弱氧化 (~250 °C) 至晚期低温弱还原 (~190 °C) 的连续演化, pH 值升高与流体沸腾共同控制铜的沉淀。绿泥石氧逸度-温度耦合、石英 Al-Ti 分带及黄铁矿 Co/Ni-Se 系统为热液演化提供了可靠地球化学指标。综合矿物地球化学与区域构造背景, 红石矿床应属“科迪勒拉”型热液脉状铜矿, 与深部斑岩系统存在成因联系。本研究为东天山早古生代铜矿成矿规律研究与隐伏矿体定位提供了重要理论依据。

关键词: 绿泥石、石英和黄铁矿; 微区原位分析; 热液脉状铜矿; 东天山

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

锡石：锡钨稀有金属成矿作用研究的多面手

章荣清^{1*}, 齐振楠¹, 周明召¹, 张彬¹, 林振铎¹

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023

锡石是锡矿床和稀有金属矿床中常见的矿石矿物, 同时也是部分钨矿、铅锌银矿、铜矿、VHMS/SEDEX 矿床的伴生矿物。锡石 (SnO_2) 属于四方晶系金红石族, 其晶格能容纳一定量的 Fe、Mn、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Hf、In、Si、Ge、Ga、Sc 等微量元素。因微量元素含量差异, 锡石具有无色透明、红、棕、棕褐、黑等颜色。随着显微图像拍摄和分析技术的迅猛发展, 锡石已经成为研究锡钨稀有金属矿床的多面手。锡石阴极发光、微量元素、U-Pb 定年、Hf 同位素、O 同位素和 Sn 同位素可以用来有效约束成矿时限、物质来源和成矿过程。此外, 锡石是半透明矿物, 其内部的流体包裹体能够记录成矿流体的温度、压力、盐度, 根据包裹体中 CH_4/CO_2 比值可以估算成矿流体的氧逸度。阴极发光图像观察显示锡石常常有复杂的环带结构和生长期次, 能够很好的记录锡在岩浆热液过程中富集、迁移和沉淀历史。锡石的微量元素能够用来判断锡矿成因类型、示踪岩浆热液成矿过程。锡石晶格中可容纳一定量的 U, 并且初始 Pb 相对较低, 锡石 U-Pb 定年已经成为厘定锡钨稀有金属矿床最常用、成功率高并且经济快速的定年手段。锡石中 U 含量变化范围比较大, 约为 10^{-9} ~ 10^{-4} 。多数锡石的 U 含量级别只有 10^{-6} ~ 10^{-5} , 并且都有一定量的普通 Pb。目前常用的经过 TIMS U-Pb 定年标定的锡石有 AY-4、Yankee、Jian-1、SIL-1、Cligga Head、SPGIV、BB#7、19GX、RG-114、PitAB、Rond-A 等,

这些锡石多数是热液成因。岩浆和热液锡石成分差异较大, 进行 U-Pb 定年时, 用热液锡石标样校正岩浆锡石或者用岩浆锡石校正热液锡石, 是否存在基体效应有待进一步评估。这些锡石多数具有普通 Pb, 寻找多个高 U 含量并且没有普通 Pb 的岩浆和热液锡石标样刻不容缓。近年来, 一些学者对原位锡石 SIMS 氧同位素示踪进行了尝试, 发现锡石氧同位素受晶体取向性影响小; 与石英氧同位素相比, 锡石氧同位素分馏对温度不敏感, 可以用来直接示踪锡成矿流体物质来源和流体演化以及成矿效率。锡石晶格可以容纳一定量的 Hf, 锡石中 Hf 含量变化范围较大, 从 10^{-6} 到 1000×10^{-6} 以上, 岩浆锡石比热液锡石更富 Hf。锡石原位 Hf 同位素研究尚处于起步阶段。锡石原位 Hf-O 同位素联用, 将会为示踪锡成矿物质来源和流体演化提供新思路。锡石中锡同位素变化非常显著, 部分熔融、结晶分异、氧化还原和气液分离等地质过程会导致明显的锡同位素分馏。单颗粒尺度锡石具有一定的锡同位素分馏。含锡花岗岩溶液法与锡石原位锡同位素联合分析, 将为探究含锡花岗岩的成因、锡成矿物质来源和成矿过程 (如氧化还原态变化和熔体挥发分丢失历史) 提供强有力的技术支撑。

关键词: 锡石阴极发光和微量、锡石 U-Pb 定年、原位 Hf-O 同位素、原位 Sn 同位素、矿床成因

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42272077)、中央高校基本科研业务费“关键地球物质循环前沿科学中心”GeoX 交叉项目“锡成矿过程的锡石 Hf-O-Sn 同位素示踪”

第一和通信作者简介: 章荣清 (1986-), 副教授, 研究方向: 钨锡稀有金属成矿机制、成矿年代学. Email: rqzhang@nju.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

铌铁矿族矿物的地球化学成分及 U-Pb、Hf 同位素在 铌钽成矿研究中的应用

汤志敏¹, 车旭东^{1*}, 王汝成¹, 杨岳衡², 吴福元², 陆建军¹, 邓飞³

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 关键地球物质循环与成矿全国重点实验室, 南京 210023;

2. 中国科学院 地质与地球物理研究所 岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 北京 100029;

3. 广东省地质局 佛山地质调查中心, 佛山 528000

铌、钽是重要的关键矿产资源, 其成矿机制研究对资源勘查具有重要意义。全球内生型 Nb-Ta 矿床主要包括花岗岩型-花岗伟晶岩型和碳酸岩型-碱性岩型矿床。而我国 Nb-Ta 成矿尤其是 Ta 成矿主要与强过铝质花岗岩或花岗伟晶岩有关。近年研究发现, 华南很多大型-超大型 Nb-Ta 矿床的成矿与准铝-弱过铝质的黑云母花岗岩的联系紧密。但准铝-弱过铝质体系的 Nb-Ta 成矿机制, 以及其与传统的强过铝质体系的成矿差异尚不明晰。铌铁矿族矿物[(Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆]作为 Nb-Ta 矿床中最重要的矿石矿物之一, 是研究 Nb-Ta 成矿机制的重要指标。本文综合分析铌铁矿族矿物的主微量元素含量和 U-Pb 定年、Hf 同位素组成来研究以上问题。

研究选取了国内 24 个典型的 Nb-Ta 矿床(涵盖准铝-弱过铝质体系和强过铝质体系)的铌铁矿族矿物样品开展对比分析。结果表明来自两个体系的铌铁矿族矿物具有明显不同的主微量元素含量、元素比值和稀土配分模式。基于铌铁矿族矿物主微量元素的多元统计分析(即偏最小二乘判别分析, PLS-DA)表明 PLS-DA 可有效地区分两类成矿体系。准铝-弱过铝质体系中的早期结晶的铌铁矿呈现更高 Nb₂O₅ 特征, 这源于初始岩浆中更高铌含量, 不需要经历强过

铝质体系所需的高程度结晶分异。而且准铝-弱过铝质体系的铌铁矿族矿物具有高 Sc、ΣREE、Y 含量和 Th/U 原子比, 但低 Li 含量和 Y/Ho 原子比, 进一步反映了两个体系的 Nb-Ta 成矿源区存在本质差异。此外研究也发现在岩浆演化过程中, 铌铁矿族矿物的 Zr/Hf 原子比和 ΣREE 含量随着 Ta/(Nb+Ta) 原子比的升高而降低, 且熔体-晶体-流体相互作用对晚期铌铁矿族矿物中稀土元素特征的影响也不容忽视。结合前人和本研究的铌铁矿族矿物 U-Pb 年代学数据, 准铝-弱过铝质体系相关的 Nb-Ta 成矿作用集中于早白垩世(约 140~120 Ma)。对两个体系的铌铁矿族矿物进行 Hf 同位素进行分析, 结果显示了这两个体系具有显著差异的 Hf 同位素组成, 同时揭示了华南早白垩世与准铝-弱过铝质体系相关的 Nb-Ta 成矿物质来源于伸展构造背景下的深部源区贡献。本研究通过多维度对比准铝-弱过铝质体系和强过铝质体系的铌铁矿族矿物的矿物地球化学特征, 深化了对 Nb-Ta 成矿机制的理论认识, 为今后进一步开展准铝质-弱过铝质体系相关稀有金属矿床的研究与勘查提供了新的科学依据。

关键词: 铌铁矿族矿物; 主微量元素; U-Pb 年代学; Hf 同位素; Nb-Ta 成矿

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 92462302, 42230809, 42272067), 广东省自然资源厅“广东和平地区 1: 5 万区域地质调查”

第一作者简介: 汤志敏(1995-), 男, 博士研究生, 研究方向: 稀有金属成矿. E-mail: zmintang@163.com

*通信作者简介: 车旭东, 男, 副教授, 研究方向: 稀有金属成矿. E-mail: xdche@nju.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

粤北下庄铀矿区花岗岩中磷灰石地球化学特征 及其对成岩成矿的启示

杨跃贵¹, 陶继华^{1*}

1. 东华理工大学 地球科学学院, 南昌 330013

粤北下庄铀矿田是我国最大的花岗岩型铀矿田, 其成矿作用与花岗岩关系密切。磷灰石作为花岗岩中常见的副矿物, 其化学成分能有效示踪岩浆源区性质和精细刻画岩浆演化和成岩过程。本次研究以下庄铀矿田中产铀的下庄二云母花岗岩和非产铀的鲁溪黑云母花岗岩为研究对象, 利用电子探针和 LA-ICP-MS 开展磷灰石矿物原位微区主、微量元素化学成分分析, 探讨其对成岩成矿的指示意义。结果表明, 鲁溪黑云母花岗岩和下庄二云母花岗岩均来自富 F 贫 Cl 的变沉积岩部分熔融, 属于 S 型花岗岩。下庄二云母花岗岩具有比鲁溪黑云母花岗岩更高的岩浆分异演化程度, 更低的岩浆氧逸度和更高的 F 含量, 从而导致下庄二云母花岗岩具有比鲁溪黑云母花岗岩

更高的 U 含量。同时, 高分异演化阶段的熔体中含有大量游离氧 (O^{2-}), 而高 U 含量导致熔体中存在大量满足类质同象交换后的 U^{4+} 与 O^{2-} 结合, 并形成重要的铀源矿物—晶质铀矿。鲁溪黑云母花岗岩中 U 主要赋存在富稀土副矿物中, U 含量低且不易被释放, 不利于后期热液成矿, 而下庄二云母花岗岩中大量 U 赋存在晶质铀矿中, U 含量高且容易被释放, 有利于后期热液成矿。本次研究表明, 磷灰石化学成分特征差异可用于探讨花岗岩岩浆演化的物理化学条件差异及其对不同铀成矿潜力的制约。

关键词: 下庄岩体; 鲁溪岩体; 下庄铀·矿田; 花岗岩; 磷灰石

基金项目: 铀资源探采与核遥感全国重点实验室(东华理工大学)项目(编号: 2024QZ-TD-01)、国家自然科学基金项目(编号 41963002, 42063001)和东华理工大学-中国铀业有限公司联合基金(批准号: 2022NRE-LH-19)联合资助

作者简介: 杨跃贵(2000-), 硕士, 研究方向: 岩浆岩与铀-多金属成矿作用研究. E-mail: 2785166365@qq.com

*通讯作者简介: 陶继华(1985-), 副教授, 研究方向: 岩石地球化学、岩浆岩与成矿作用研究工作. E-mail: taojihua123@163.com

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

VMS 矿床中方铅矿地球化学控制因素及其在找矿勘查中的应用：以阿尔泰山可可塔勒铅锌矿床为例

孙超¹, 张辉善^{1*}, 杨晓勇², 陈博¹, 计文化¹

1. 中国地质调查局西安地质调查中心(西北地质科技创新中心), 西安 710119;

2. 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

方铅矿、闪锌矿和黄铁矿是 VMS 矿床中主要的金属矿物, 相关研究表明闪锌矿和黄铁矿地球化学在 VMS 矿床中具有一定的找矿勘查潜力, 而方铅矿地球化学特征及其控制因素研究薄弱, 对该类矿床找矿勘查是否具有指示意义尚不明晰。本研究以阿尔泰山可可塔勒 VMS 型铅锌矿床为例, 通过方铅矿原位微量元素、原位 Pb 同位素和矿物 Mapping 分析, 探索 VMS 矿床中方铅矿地球化学控制因素及其在找矿勘查中的潜力。阿尔泰山可可塔勒 VMS 型铅锌矿床中发育两期方铅矿, 即火山喷流沉积期(形成块状、稠密浸染状和条带状矿石)的同生方铅矿和变形变质改造期(形成改造矿石和硫化物-硫盐脉)的后生方铅矿。同生方铅矿的微量元素含量变化较大, 而后生方铅矿的微量元素含量落在了同生方铅矿的范围之中。尽管原生方铅矿在形成后遭受了变质作用和再活化作用, 但其晶格元素几乎未受影响。元素协变关系表明, 同生方铅矿中几乎所有的元素(如 Sb、Ag、As、Cu、Tl 等)通过直接或耦合替代的方式进入方铅矿晶格中, 部分元素(如 Zn、Cu、As 等)则以矿物包裹体的形式赋存其中。分析表明, 方铅矿微量元素含量主要受形成温度和共存矿物(如闪锌矿和硫盐矿

物)的影响。Pb 同位素分析表明, 同生和后生方铅矿的铅同位素组成相似, 落在火山-沉积地层和隐伏古老物质的混合线上, 且更靠近火山-沉积地层一侧, 据此推断矿床的成矿金属离子主要来源于火山-沉积地层; 结合矿床地质特征此推断: 火山-沉积地层经演化海水和变质流体的先后淋滤和迁移, 分别形成了同生和后生矿石。方铅矿微量元素的空间变化表明, 方铅矿的 Tl、Cd、Sn 含量在靠近热液喷口处呈上升趋势, 这主要是因为热液喷口处温度高、流体通量大, 这样的元素变化趋势有助于定位成矿热液中心。利用方铅矿数据集和随机森林算法, 本研究发现方铅矿地球化学可以区分不同类型的铅锌矿床; 基于此本研究提出了根据方铅矿地球化学判断矿床成因类型的判别算法和相应的判别图解($\lg(Tl)$ vs. $\lg(Sn)$), 这有助于确定未知的铅锌矿床类型。总而言之, 本研究表明方铅矿地球化学不仅可以阐明 VMS 矿床矿化过程, 而且能够指导找寻 VMS 矿床(如确定矿床类型、定位成矿热液中心), 具有广阔的应用前景。

关键词: 阿尔泰山, 可可塔勒矿床, VMS 矿床, 原位分析, 机器学习

基金项目: 国家自然科学基金项目(42402089); 中国地质调查局西安地质调查中心(西北地质科技创新中心)主任基金项目(XACGS-2023-04)

第一作者简介: 孙超(1994-), 助理研究员, 研究方向: 矿床地球化学. Email: chaosungeo@163.com

*通信作者简介: 张辉善(1987-), 高级工程师, 研究方向: 铅锌成矿机制和找矿预测. Email: zhanghuishan.2086@163.com

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

微区分析在砂岩型铀矿中的应用

胡小文¹, 凌明星^{1*}

1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013

铀矿是我国重要的战略资源。其中, 砂岩型铀矿因其埋藏浅、储量规模大、开采成本低以及环保等优点, 已成为我国铀矿勘探和开发的主要矿种。砂岩型铀矿是指产于砂岩等碎屑沉积岩中的外生后成铀矿床, 主要赋存于大型沉积盆地。由于砂岩型铀矿形成于开放的岩石体系中, 其沉积物质为混合来源, 且在成岩后期经受了多源流体的长期改造, 导致矿石组成极为复杂。此外, 砂岩型铀矿床中的矿物颗粒通常十分细小, 且往往存在多个成矿期次, 这使得传统的全岩地球化学分析方法难以揭示铀矿物的赋存状态, 并限制了对成矿机理的认识。近年来, 微区分析技术在砂岩型铀矿研究中取得了显著进展。例如, 通过微区 X 射线荧光成像光谱 (Micro-XRF) 结合扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS), 可以快速识别砂岩型铀矿石的矿物组成、分布和赋存状态。此外, 电子探针微区分析 (EPMA) 和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 技术因其高空间分辨率和高灵敏度,

已被广泛应用于矿物微区原位分析, 能够精确测定铀矿物及相关矿物的元素组成。激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS) 和离子探针 (SIMS) 技术的发展, 使得对矿物进行高精度的微区原位同位素分析成为可能, 从而为成矿环境和成矿机制研究提供了关键信息。本文总结了微区分析技术在我国北方重要含铀盆地 (包括准噶尔、松辽、鄂尔多斯盆地) 典型砂岩型铀矿床的研究实例。通过多种原位微区分析技术的结合, 查明了铀矿的发育状态, 揭示了矿床成因, 并建立了成矿模型, 为砂岩型铀矿成矿理论的发展做出了重要贡献。最后探讨了微区分析技术在砂岩型铀矿研究中的广阔应用前景, 通过不断优化和创新分析方法, 微区分析技术将为砂岩型铀矿的成因研究、资源评价和勘查提供更有力的支持。

关键词: 砂岩型铀矿; 微区分析; 元素组成; 同位素; 含铀盆地

基金项目: 中国铀业有限公司—东华理工大学核资源与环境国家重点实验室联合创新基金 (编号: 2022NRE-LH-16)。

作者简介: 胡小文 (1994-), 博士后, 主要从事沉积盆地和砂岩型铀矿研究, Email: xwhu@ecut.edu.cn。

*通信作者简介: 凌明星 (1981-), 教授, 主要从事关键矿产资源等研究, E-mail: mxling@ecut.edu.cn。

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

石榴子石、角闪石、黑云母 $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ 电子探针分析测试方法

袁浩洋¹, 李晓彦¹, 张超^{1*}

1. 西北大学 地质学系, 西安 710069

铁是地球上含量最高的变价元素, 矿物中的 Fe 价态 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的比例) 及其赋存形式可以反映矿物形成环境和介质 (岩浆、变质和流体) 的氧化还原条件。尽管目前已经具备多种分析测试方法, 利用电子探针确定固体相中 Fe^{2+} 含量是最简便、高效的方法。它的基本原理是铁的 L 线系 (L_{α} 与 L_{β}) 的特征 X 射线呈现的谱图在峰位与信号强度上, 都因 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 含量的不同而有所差异。此外, 使用该方法的一个先决条件是利用较多的标准样品标定信号获取位置与计算方程。在本次研究中, 我们在配备有 TAPL 晶体的 JAX-iHP200 场发射电子探针上, 使用两种端元成分的合成石榴子石——富 Fe^{2+} 的铁铝榴石与富 Fe^{3+} 的钙铁榴石——去标定测试信号的“峰肩”位置。此外, 加上额外挑选的 5 个天然石榴子石样品, 用于作为标定测试未知石榴子石 Fe^{2+} 含量方法的标准样品 (Fe^{2+} 含量变化范围为

0%~32.20%)。结果显示, 石榴子石的 L_{β} 与 L_{α} “峰肩”位置信号强度比值 (L_{β}/L_{α}) 与 Fe^{2+} 含量 (%) 之间呈正相关关系, 可以利用简单相关方程表述为: $L_{\beta}/L_{\alpha} = a + b \times \text{Fe}^{2+} (\%)$, 其中 a, b 分别为从简单线性回归计算得到的回归方程截距与系数。同样地, 本次研究还测试了 9 组角闪石 (Fe^{2+} 含量变化范围为 1.47%~8.35%) 与 9 组黑云母 (Fe^{2+} 含量变化范围为 2.73%~18.01%) 样品, 均得到了较好的回归结果。结果表明, 利用回归方程再计算的标样 Fe^{2+} 含量与湿化学法所测结果偏差均在 $\pm 1\%$ 以内, $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值的偏差均在 ± 0.1 之内; 因此, 本项研究所用的石榴子石、角闪石与黑云母样品能够作为电子探针测试 $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ 比值的标准样品, 并且覆盖了较广的 FeO_T 含量变化范围。

关键词: 电子探针, 铁价态, 石榴子石

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42372069)

第一作者简介: 袁浩洋 (2000-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学. Email: yuanhaoyang220@outlook.com

*通信作者简介: 张超 (1982-), 教授, 研究方向: 岩石学 (岩浆作用, 实验岩石学). Email: zhangchao@nwu.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

纳米尺度下黄铁矿外延生长过程中微量元素非均匀掺入机制研究

王燕燕¹, 龙涛^{1*}

1. 中国地质科学院地质研究所 北京离子探针中心, 北京市西城区百万庄大街 26 号 100037

矿物结晶是各种地质作用的基础, 涉及复杂的界面相互作用和元素富集过程。热液矿床通常经历多期次的流体活动, 形成的矿物往往具有复杂的结构和成分。黄铁矿作为热液系统中最常见的硫化物之一, 广泛用于研究热液流体的性质与演化过程。在卡林型金矿床中砷黄铁矿是金的主要载体, 但其微量元素掺入机制及成矿过程仍不明确。本研究通过原子探针断层扫描 (APT) 和扫描透射电子显微镜 (STEM) 等先进技术, 研究了上芒岗卡林型金矿床中未改造的砷黄铁矿幕式外延生长过程中微量元素在纳米尺度的三维分布, 并探讨其富集机制。

该矿床黄铁矿发育出明显的核-幔-边结构, 微量元素如 As、Au、Cu、Sb、Pb、Hg 等集中分布于环带中。根据 APT 分析结果, 砷黄铁矿在结晶过程中微量元素分布可分为: 均匀环带状分布的类质同象元素 (如 As、Cu 和 Au)、局部团聚的非结构混入物 (如 Pb、Sb、Hg 和 Tl), 以及不均匀板状分布 (如 As 和

Cu)。微量元素分布从均相到非均相的转变表明, 在外延生长过程中晶格缺陷的产生呈现出相互耦合的“链式反应”, 并引发黄铁矿生长方式从层状生长到岛状生长再到层状生长的转变。即类质同象元素 (As、Au 和 Cu) 引起的晶格畸变促进“非结构”混入物 (Sb、Pb、Hg 和 Tl) 在晶体缺陷中局部聚集, 而随界面流体中的微量元素快速消耗, 元素的掺入逐渐平缓, 晶格失配程度也随之降低, 流体中少量 As 和 Cu 以类质同象进入新的外延层, 黄铁矿生长方式逐渐回归层状生长。

该研究通过宏观到微观、微米到纳米尺度的系统成分和结构表征, 探讨了黄铁矿在多期次流体活动过程中结晶和微量元素富集的复杂关系, 为热液矿床成因研究提供了新的视角和思路。

关键词: 黄铁矿; 原子探针; 卡林型金矿床; 微量元素掺入

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFF0704901、2021YFC2903003) 和自然科学基金 (42241158)

第一作者简介: 王燕燕 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学、地球化学. Email: 1448386876@qq.com

通讯作者简介: 龙涛 (1984-), 研究员, 研究方向: 二次离子质谱及应用 Email: longtao@shrimp.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

飞秒与纳秒激光剥蚀电感耦合等离子体质谱副矿物 U-Pb 年代学分析对比研究

赵严^{1*}

1. 东华理工大学 铀资源探采与核遥感全国重点实验室, 南昌 330013

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析(LA-ICP-MS)具有前处理简单、分析速度快和微区原位分析的特点,已成为副矿物微区 U-Pb 年代学研究的主要技术手段。LA-ICP-MS 常规装配的激光器为纳秒准分子激光器,本世纪以来,随着激光技术的进步,飞秒激光剥蚀器得到发展,并已在国内数个实验平台装配。与纳秒激光相比,飞秒激光具有脉冲时间更短和脉冲峰值强度更高的特点,能避免或减弱激光剥蚀的热效应和冲击波,产生颗粒细小、粒度分布均匀的样品气溶胶。理论上,飞秒激光能够减弱传统纳秒激光剥蚀过程中由热效应导致的元素分馏,抑制基体效应,进一步提高副矿物 U-Pb 定年的精度和准确度,但目前仍缺乏实际样品对比测试的研究。

本研究对国际锆石标样 91500 和 Plešovice 开展飞秒与纳秒激光剥蚀的对比研究,探究二者在副矿物 U-Pb 年代学分析中的优劣势。实验工作在东华理工大学铀资源探采与核遥感全国重点实验室开展,纳秒激光剥蚀装置为 ESI NWR 193 nm 准分子激光,飞秒激光剥蚀装置为 ESL NWR FEMTO 257 nm 飞秒激光,测试时二者分别单独与 PerkinElmer NexION 1000 四极杆质谱连接。测试过程保持外部测试条件一致,包括激光频率(5 Hz)、束斑大小(30 μm)、背景与剥蚀时间、载气流速和质谱分析条件等。实验分别利用飞秒激光和纳秒激光测试 24 组 91500 锆石和 12 组 Plešovice 锆石的点位,测试结果利用 Iolite4 软件进行时间漂移、剥蚀深度和年龄校正,并通过 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值反映不同元素间的分馏。

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值数据显示,飞秒激光和纳秒激光

下未经校正的 91500 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值偏差(与标样推荐值)分别为-30.58%和-18.08%,未经校正的 Plešovice 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值偏差分别为-30.47%和-18.23%;飞秒激光和纳秒激光下经剥蚀深度校正的 91500 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值偏差分别为-16.95%和-11.73%,经剥蚀深度校正的 Plešovice 锆石 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值偏差分别为-17.17%和-12.17%。上述结果表明,与纳秒激光相比,飞秒激光产生了更大的元素分馏。而且,飞秒激光测试的同位素比值数据误差均大于纳秒激光。

以 91500 锆石为年龄校正外标,对飞秒和纳秒激光条件下测试的 Plešovice 锆石数据进行校正处理。飞秒和纳秒激光测得的年龄协和度均较高,二者测得 Plešovice 锆石的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $336.6 \pm 2.9 \text{ Ma}$ (MSWD=0.37) 和 $337.5 \pm 1.7 \text{ Ma}$ (MSWD=1.2),两年龄在误差范围内一致,均在 Plešovice 锆石的年龄推荐值误差范围。但值得注意的是,与纳秒激光相比,飞秒激光的测试的同位素比值与年龄均显示较大的误差。

综上所述,尽管理论上飞秒激光能够减弱元素的分馏,得到更好的年龄结果,但实际测试结果则相反,飞秒激光与纳秒激光相比,具有更大元素分馏和数据误差。本研究以锆石为例,对比了飞秒与纳秒激光剥蚀电感耦合等离子体质谱副矿物 U-Pb 年代学结果,证实纳秒激光 U-Pb 年代学分析结果可能优于飞秒激光,但产生这一结果的机制还有待进一步研究。

关键词: 飞秒激光; 纳秒激光; U-Pb 年代学; 锆石

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

赤铁矿 (U-Th) /He 定年在矿床中的应用- 以德兴斑岩铜矿为例

张红^{1*}

1. 西北大学, 西安 710069

赤铁矿广泛分布于斑岩矿床中, 具有较低的封闭温度 (65~200 °C), 并含有一定量的 U 和 Th, 可用于开展 (U-Th) /He 定年。在记录矿床冷却历史温度变化方面发挥着关键作用, 结合磷灰石和锆石 (U-Th) /He 定年可为矿床的最新热演化路径的提供有利证据。基于优化的分析方案, 我们建立了一种新的赤铁矿 (U-Th) /He 热年代学方法, 揭示了中国东部德兴斑岩铜矿床最新的隆起和冷却历史演变。我们从德兴铜矿的铜厂矿和富家坞矿采集了两份赤铁矿样品, 其年龄分布分别为 92~11.2 Ma 和 112~24 Ma, 并基于

88~199 μm 的赤铁矿颗粒大小, 计算出 180~215 °C 的封闭温度。结合已发表的锆石和磷灰石 (U-Th) /He 热年代学数据, 本研究提出德兴斑岩铜矿可能经历了一个长期的温度降低热历史。最初的发生剥蚀和隆起时间约为 112 Ma, 随后从 11.2~8.0 Ma 发生了快速隆起。本研究还表明, 赤铁矿 (U-Th) /He 定年可以有效应用于揭示斑岩铜矿床的隆起和保存历史。

关键词: 赤铁矿 (U-Th) /He 定年, 低温热年代学, 德兴斑岩铜矿, 抬升剥露历史

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

长江中下游成矿带荷花山铅锌矿床成因探究： 来自闪锌矿原位成分制约

刘光贤^{1*}

1. 东华理工大学 地球科学学院, 南昌 330013

长江中下游成矿带铜陵矿集区是我国东部重要的 Cu-S-Au-Pb-Zn 矿集区, 区内主要矿床类型为斑岩型、矽卡岩型以及一些存在成因争议的矿床, 如新桥、冬瓜山矿床, 矿床中的层状矿体被认为是同生沉积或岩浆热液成因。荷花山铅锌矿床该矿集区内近年来新发现的一例大型铅锌矿床, 铅锌金属量 140 万 t, 并伴生 Cd (639 t)、Ga (161 t), 铅锌矿体呈似层状赋存于中-下三叠系碳酸盐岩地层中, 矿体走向与地层走向接近一致, 矿床中存在两期成矿作用。早期主要为脉状和角砾状矿石 (方解石为主要胶结物), 晚期主要是角砾状 (含黑色基质) 和脉状矿石。两期成矿作用有多种类型闪锌矿: (1) 细粒结晶闪锌矿; (2) 不规则状闪锌矿; (3) 鲕粒状闪锌矿; (4) 环带结构闪锌矿; (5) 粗粒结构闪锌矿。为探究闪锌矿中关键金属 Cd、

Ga、Ge、Tl、In 富集特点及矿床成因, 我们对荷花山铅锌矿床中不同类型闪锌矿开展了 LA-ICP-MS 微量元素和硫同位素分析, 明确了荷花山矿床中不同类型闪锌矿所含关键金属含量不同, 其中 Cd 主要集中在早期闪锌矿中, 而 Ge、Ga、Tl 主要集中在晚期形成的闪锌矿中。同时通过与典型 MVT 和矽卡岩型铅锌矿床的闪锌矿微量元素对比发现, 荷花山早期闪锌矿表现出与矽卡岩型矿床相似的特征, 而晚期闪锌矿与 MVT 铅锌矿床表现出相似的特征, 表明荷花山铅锌矿床成矿过程中早期受到岩浆热液活动的影响, 晚期主要受到非岩浆流体 (如盆地卤水)。

关键词: 铅锌矿床; 闪锌矿; 微量元素; LA-ICP-MS

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

福建尤溪龙门场银金多金属矿床 Re-Os 定年和金属硫化物 S 同位素研究

陈天楚^{1*}

1. 东华理工大学 资源与环境高等研究院, 南昌 330013

硫化物广泛存在于各类金属矿床中, 是 Au、Ag、Cu、Pb、Zn 等金属的重要载体。因此, 硫化物的 S 同位素组成、元素比值等地球化学指标, 能够有效区分矿化活动的期次, 帮助分析成矿物质的来源, 并深入探讨成矿作用的机理。

福建尤溪龙门场银金多金属矿床位于武夷山成矿带东南缘, 矿区内包含多个矿体, 且各矿体受地层、断裂和构造蚀变带等多重因素的控制。由于地质构造复杂且多变, 矿床的研究尚不深入, 缺乏明确的成矿时代及成矿物质来源的相关数据。该矿床的原生矿主要赋存于碳酸岩中, 金银矿物主要包括自然金、碲金银矿、辉银矿、脆银矿和碲银矿等, 并且大多与金属

硫化物紧密共生。

辉钼矿样品 Re-Os 同位素定年得到加权平均年龄为 (167.5 ± 3.0) Ma (2σ , MSWD=3.8), 表明龙门场银金多金属矿床形成于中侏罗世。通过 LA-MC-ICP-MS 微区原位 S 同位素分析, 黄铜矿、黄铁矿和毒砂等金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为: 黄铜矿 0.54‰~1.15‰, 黄铁矿 0.61‰~0.90‰, 毒砂 0.19‰~1.16‰。结果表明, 龙门场银金多金属矿床的硫来源可能来自深部岩浆或上地幔, 成矿物质可能与燕山早期的岩浆活动有关。

关键词: 银金多金属矿床, 金属硫化物, Re-Os 定年, S 同位素, 岩浆活动

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (42173024)

第一作者简介: 陈天楚 (1994), 博士后, 研究方向: 地质资源与地质工程. Email: chentianchu@ecut.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

飞行时间二次离子质谱分析技术及其 对矿床学样品的分析研究

李展平^{1*}, 王梦琴², 徐子琪³

1. 清华大学, 北京市 100084;

2. 中国地质大学(北京), 北京市 100083;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京市 100029

本研究以用 TOF-SIMS 对载金黄铁矿和岩石中广泛存在的磷灰石的表征为例, 探究 TOF-SIMS 在矿床学样品领域的应用。针对水银洞金矿和胶东金矿的样品, 用 TOF-SIMS 分析了 As、Fe、Cr 等微量元素空间分布, 以及它们与环带结构的关系。TOF-SIMS 还揭示了 Au 的富集区空间分布。用 TOF-SIMS 对树脂包埋打磨抛光法制备的天然黄铁矿晶体表面层进行了原位分析, 探究树脂包埋打磨抛光法对矿床学样品表面及对 TOF-SIMS 测试的影响。结果表明, 黄铁矿树脂包埋抛光表面易氧化, 必要时分析测试应重新抛光后进行。本研究以 Durango Apatite 为检测样品, 探究 TOF-SIMS 定量分析磷灰石的微量元素和卤素元素的分析精密度和正确度, 以及影响分析精密度和

正确度的各种因素。并进一步探讨玻璃标准样品 NIST 610 作为定量分析其他基体(以磷灰石为例)中微量元素的标准样品的可行性。研究结果显示, TOF-SIMS 对磷灰石中微量元素(Sr、Mn、⁵⁴Fe)和卤素元素(F、Cl)定量的精密度可达 3.76% (RSD), 正确度可达 0.90%。在无法获取标准样品的情况下, 可以用 NIST 610 作为标准样品对磷灰石中的微量进行定量分析, 正确度误差范围在 1 倍以内。本研究证明, 飞行时间二次离子质谱可为矿床学样品的分析表征提供一种新途径。

关键词: TOF-SIMS, 矿床学, 成像分析, 定量分析

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFA0702600)

第一作者简介: 李展平(1964-), 高级工程师, 研究方向: 表面物理与表面分析技术. Email: zhanpingli@mail.tsinghua.edu.cn

*通信作者简介: 李展平(1964-), 高级工程师, 研究方向: 表面物理与表面分析技术. Email: zhanpingli@mail.tsinghua.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

激光微区 β 体系定年技术及其在矿床学中的应用

吴石头^{1*}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所 岩石圈演化与环境演变全国重点实验室, 北京 100029

近年来, 串级质谱技术的突破, 实现了微区 β 衰变体系定年, 包括 Rb-Sr、Lu-Hf、K-Ca 和 Re-Os 等体系, 极大地拓展了微区地质年代学的领域, 特别是突破了传统 U-Pb 体系的局限, 当前这一技术快速发展, 在矿床学研究中也得到了广泛应用。本文将详细介绍这一技术的工作原理和重要技术突破, 综述了其在矿床学中的应用实例, 主要包括以云母为代表的 Rb-Sr 定年体系在中低温矿床中的应用,

以磷酸盐矿物为代表的 Lu-Hf 定年体系在高温矿床中的应用, 深入分析了激光微区 β 衰变体系的优势及微区分析的重要性, 基于当前研究现状, 本文讨论了该技术面临的主要挑战, 并对其在矿床学领域应用进行了展望。

关键词: 激光微区 β 体系定年; 同位素地质年代学; 矿床定年;

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42273034 和 42441818)

第一作者简介: 吴石头 (1987-), 高级工程师, 研究方向: 分析地球化学. Email: shitou.wu@mail.iggcas.ac.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

单个二氧化碳包裹体碳氧同位素高精度原位定量分析方法

王文璟^{1,2,3}, 吕万军^{3*}, 王浩³

1. 北京大学 地空学院, 北京市 100091;

2. 北京大学鄂尔多斯能源研究院, 内蒙古鄂尔多斯 017004;

3. 中国地质大学(武汉)海洋学院, 湖北武汉 430074

二氧化碳作为最常见的地质流体之一, 广泛分布于多种地质环境中并在成矿过程中起到重要作用。多期成岩成矿过程中的二氧化碳流体被矿物捕获形成的流体包裹体, 准确记录了多阶段二氧化碳流体的各类关键地球化学信息(如古温度, 古压力/埋深, 同位素等)。其中二氧化碳的碳氧同位素作为可以有效辨识多期流体活动、指示成矿流体来源、示踪流体-岩石相互作用等方面的重要依据, 是流体活动-成矿规律研究中的高分辨率“化学探针”。本工作针对天然二氧化碳流体包裹体为分析对象, 基于激光拉曼光谱高精度定量手段, 成功创建了对于单个二氧化碳包裹体的无损原位碳氧同位素高精度定量计算方法与模型, 可以成功应用于广阔碳氧同位素范围[碳同位

素: -34.9‰ (V-PDB) $\sim 3.58\text{‰}$ (V-PDB); 氧同位素: -18.85‰ (V-PDB) $\sim -0.42\text{‰}$ (V-PDB)] 和密度范围 ($0.25 \sim 1.23 \text{ g/cm}^3$) 内多种地质环境和成矿系统的二氧化碳流体同位素定量分析。定量评估结果显示, 建立的定量计算模型对二氧化碳体系的碳同位素计算精度可以达到 $1\text{‰} \sim 2\text{‰}$, 对于氧同位素的计算精度可以达到 $2\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 。较前人的包裹体同位素分析方法而言, 本方法真正实现了对单个包裹体的无损同位素定量分析且可用于多成矿阶段二氧化碳流体的高精度同位素分析研究。

关键词: 二氧化碳; 流体包裹体; 碳氧同位素; 原位测量; 拉曼定量分析;

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划重点支持项目“西北太平洋俯冲带含碳流体形成、演化、活动及其资源环境效应”(92058208)

第一作者简介: 王文璟(1994-), 博士后, 研究方向: 地质流体高精度定量分析与同位素演化规律。Email: wenjingwang@pku.edu.cn

*通信作者简介: 吕万军(1972-), 教授, 研究方向: 地质流体热力学、流体包裹体地球化学、实验地球化学。Email: wjlu@cug.edu.cn

• 专题 32: 微区分析技术进展及其在矿床学研究中的应用 •

个旧矿区晚白垩世花岗岩锡差异性富集的控制因素

郭佳^{1*}, 陈盈金¹, 蒲荣镐¹

1. 成都理工大学 地球与行星科学学院, 成都市 610059

个旧超大型锡多金属矿床是与花岗岩有关的岩浆-热液矿床。矿区内发育多个晚白垩世花岗岩体, 包括个旧断裂以西的龙岔河和神仙水岩体, 个旧断裂以东的白沙冲、马松和老卡岩体。然而, 已知的大型锡矿床均分布在个旧断裂东侧(东区)的花岗岩体附近, 断裂西侧(西区)的花岗岩体周边尚未发现大中型锡矿床, 偶见锡矿化点。尽管前人对这些花岗岩进行过不同程度的成因研究, 但是对东区、西区花岗岩的锡成矿能力以及成矿差异的研究仍然十分薄弱。据此, 本文对个旧地区不同花岗岩体的锆石进行了形态结构和 LA-ICPMS 微量元素以及 U-Pb 年代学研究, 探讨花岗岩中锡差异性富集的控制因素。

个旧矿区花岗岩中的锆石普遍发育清晰的振荡环带, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄变化于 86.7~77.6 Ma, 与前人获得区内花岗岩的结晶年龄基本一致。不同的是, 个旧东区花岗岩中部分锆石具有暗的/不清晰的边部, 暗示存在蜕晶作用(个别锆石已完全蜕晶化), 且具有明显偏年轻的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄(60~47 Ma)。在稀土元素球粒陨石标准化图中, 与西区(龙岔河)花岗岩相比, 东区花岗岩中的锆石具有明显的 Eu 负异常($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.01\sim 0.22$)和相对弱的 Ce 正异常($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.51\sim 60.0$)。利用锆石微量元素和全岩

地化数据, 获得西区 and 东区花岗岩中锆石的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比值分别为 28~411 和 4~162 (绝大多数 ≤ 99), 对应的平均氧逸度分别为 FMQ+0.5 和 FMQ-1。此外, 东区花岗岩的锆石具有较高的 Hf (1.04%~3.58%)、Li ($0.11\times 10^{-6}\sim 147\times 10^{-6}$)、Be ($0.09\times 10^{-6}\sim 124\times 10^{-6}$)、Sn ($0.10\times 10^{-6}\sim 33.8\times 10^{-6}$) 和 W ($0.02\times 10^{-6}\sim 86.5\times 10^{-6}$) 含量。元素的富集在蜕晶化锆石中尤为明显, 例如个别蜕晶化锆石的 Sn 含量可以达到 384×10^{-6} 。蜕晶锆石相对高的 Sn 含量可能记录了晚期熔体/流体富 Sn 的特征, 暗示蜕晶锆石高 Sn 含量可能是判别含锡花岗岩的一个重要指标。基于野外观察和锆石的成分特征, 本文认为西区龙岔河花岗岩整体具有较高的氧逸度和低的结晶分异程度, 而东区黑云母花岗岩则具有较低的氧逸度、高的演化特征, 并伴随强烈的热液蚀变作用(云英岩化、矽卡岩化等)。结合前人已发表的全岩主微量元素、Sr-Nd 和锆石 Hf-O 同位素组成, 我们认为源区组成、岩浆氧逸度、结晶分异过程, 是导致区内花岗岩中锡差异性富集的主要因素。

关键词: 锆石微区成分, 锡差异性富集, 花岗岩, 个旧锡矿