DOI: 10.3724/j.1000-4734.2025.45.040 **CSTR:** 32252.14.j.1000-4734.2025.45.040

石榴石和符山石微量元素对滇东南南秧田W矿床多期次流体成矿作用的指示意义

唐梓超，赵晓瑜*，邓明国，李文昌，陈应华

(昆明理工大学 国土资源工程学院，云南 昆明 650093)

摘要：位于老君山矿集区的南秧田W矿是滇东南地区规模最大的W矿床。最新年代学研究表明，该矿床发育有晚三叠世、早白垩世两期矽卡岩化作用，分别以层型石榴石-透辉石矽卡岩和石英-石榴石-符山石-白钨矿脉为代表。本文基于野外和显微矿相学观察，识别出了层型（第一期）、团块型和石英脉型（第二期）三种类型石榴石。不同期石榴石和符山石原位主、微量元素分析结果表明，两期石榴石均属于钙铝–钙铁榴石系列（$Gro_{95}Alm_5$～$Gro_{85}Alm_{14}$），符山石也具有富铝特征。BSE图像显示两类矿物均不发育生长环带，表明二者均形成于较为封闭稳定的流体环境。南秧田石榴石中的稀土主要受$[REE^{3+}]^{VII}+[Y^{2+}]^{VI}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Y^{3+}]^{VI}$和 $[REE^{3+}]^{VII}+[Z^{3+}]^{IV}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Si^{4+}]^{IV}$两种替代机制控制，符山石中的Na与REE存在一定的正相关，暗示稀土元素的替代机制可能为$2Ca^{2+}\leftrightarrow REE^{3+}+Na^{+}$。层型石榴石明显亏损HREE，同时具有正Eu异常和相对较高的U和HFSE含量，表明早期矽卡岩形成于相对还原、酸性、低水岩比的流体环境。石英脉型石榴石明显亏损LREE而富集HREE，同时具负Eu异常和相对较低的U和HFSE含量，与之同期的符山石也表现出强烈的负Ce异常，表明晚期矽卡岩形成于相对氧化、中-碱性、高水岩比的流体环境。晚三叠世还原、酸性的流体环境不利于白钨矿的沉淀，W以类质同象的形式赋存于矽卡岩矿物当中。早白垩世具弱碱性、强氧化性、高水岩比特征的新一期岩浆流体更有利于白钨矿的沉淀，最终形成了大规模的W矿化。

关键词：南秧田W矿床；石榴石；符山石；微量元素；成矿流体

中图分类号：P611; P595 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-4734(2026)01-0070-16

第一作者：唐梓超，男，2001年生，硕士研究生，从事矿床地球化学研究。E-mail: tzc18586624050@163.com。

Indicative significances of trace elements in garnets and vesuvianites to reveal the multi-stage mineralization process of the Nanyangtian W deposit in the Southeastern Yunnan, China

TANG Zichao, ZHAO Xiaoyu*, DENG Mingguo, LI Wenchang, CHEN Yinghua

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan 650093, China)

Abstract: The Nanyangtian W deposit, located in the Laojunshan ore concentration district, is the largest W deposit in the southeastern Yunnan, China. The latest chronological studies revealed that there are two-periods (Late Triassic and Early Cretaceous) skarnization in this deposit. Skarns are represented by the layered garnet–diopside skarn and quartz–garnet–vesuvianite–scheelite veined one, respectively. In this study, based on the field and microscopic mineralogical observations, we have identified three types of garnets including the layered type (Stage 1), massive and quartz vein type (period 2) garnets. The in situ analytical results of major and trace elements of garnets and vesuvianites of different stages indicate that

收稿日期：2024-10-28。

基金项目：云南省重大科技项目（编号：202202AG050006）；昆明理工大学人培基金项目（编号：KKZ3202021041）；云南省自然科学基金项目（编号：202401CF070100）；云南省基础研究专项面上项目（编号：202501AT070294）。

*通信作者，E-mail: zhaoxiaoyu@kust.edu.cn。

all garnets of two periods belong to the grossularite-almandine solid solution series with slight compositional variation from $Gro_{95}Alm_5$ to $Gro_{85}Alm_{14}$, and the vesuvianite is characterized with enriched Al. The BSE images show that there is no growth zonation in both garnet and vesuvianite minerals indicating that they were formed in a relatively closed and stable hydrothermal fluid environment. The existence of REE in garnet is mainly controlled by two substitution mechanisms of $[REE^{3+}]^{VII}+[Y^{2+}]^{VI}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Y^{3+}]^{VI}$ and $[REE^{3+}]^{VII}+[Z^{3+}]^{IV}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Si^{4+}]^{IV}$. The certain positive correlation between Na and REE in vesuvianite indicate that the REE substitution mechanism could be $2Ca^{2+} \leftrightarrow REE^{3+}+Na^{+}$. The layered garnets are obviously depleted in HREE, with positive Eu anomalies, and relatively high contents of U and HFSE, indicating that the early-period skarn was formed under a relatively reduced, acidic and low Water–Rock ratio fluid condition. The quartz-vein type garnets are obviously depleted in LREE but enriched in HREE, with negative Eu anomalies, and relatively low contents of U and HFSE, and vesuvianite of the same stage has dramatic negative Ce anomalies, indicating that the late-period skarn was formed under a relatively oxidized, neutral to weak alkaline and high Water–Rock ratio fluid condition. The reduced and acidic fluid environment during the Late Triassic period is not conducive to the precipitation of scheelite, leading to that W occurred mainly in skarn minerals in form of the isomorphic substitution. During the Early Cretaceous period, the weakly alkaline, strongly oxidized, and high Water-Rock ratio characterized late-stage W-rich magmatic hydrothermal fluid is conducive to the precipitation of scheelite which is finally resulted in the the large-scale W mineralization.

Keywords：Nanyangtian W deposit; garnet; vesuvianite; trace elements; ore-forming fluid

滇东南地区是我国重要的锡-钨多金属矿集区[1,2]，多期次的构造及岩浆活动，形成了近北西-南东向展布的个旧、薄竹山、老君山三个大型复式花岗岩体以及围绕岩体产出的多个大型-超大型以Sn、W为主的多金属矿床[3-12]。老君山矿集区位于滇东南文山壮族苗族自治州麻栗坡–马关县一带，区内分布有都龙Sn-Zn多金属矿床、新寨Sn矿床、南秧田W矿床、洒西W-Be矿床、马卡W-Pb-Zn矿床、长田W-萤石矿床、南捞W-Cu矿床等多个代表性矿床[13-22]。与个旧、薄竹山地区一致的成岩、成矿年龄（90～75 Ma[23-27]）不同，老君山矿集区已有岩浆岩、矿床年龄从445～75 Ma不等，暗示区内存在多期复合的岩浆-成矿作用[15,17,18,28-32]。

南秧田W矿床位于老君山矿集区东南部，目前已控制WO_3资源量达超大型（>30万t）。已开展的年代学研究表明，该矿床可能存在三期热液事件：第一期约210 Ma，可能与印支期区域变质事件有关[15]，第二期约150 Ma，可能与深部隐伏岩体有关[33]，第三期约90 Ma，与旁侧老君山岩体有关[17]。上述年龄结果暗示南秧田W矿床很可能存在多期叠加的流体（成矿）作用，是揭示区域复合成矿规律的理想窗口。然而，不同期流体的性质、起源及叠加过程与机制尚未得到准确揭示。

石榴石和符山石作为矽卡岩的重要组成矿物，通常记录了丰富的流体地球化学信息，例如石榴石显微矿相学和LA-ICP-MS原位微量元素分析的联合运用对于揭示成矿流体性质及成矿物理化学条件演化具有良好成效[34]。Zhao等[33]则通过石榴石和符山石U–Pb定年识别出南秧田存在两期矽卡岩化，表明上述两类矿物在揭示多期次流体叠加演化过程方面具有一定潜力。基于此，本文以南秧田W矿床多类型石榴石和符山石为研究对象，在野外和室内岩相学观察基础之上，开展背散射成像（BSE）、电子探针（EPMA）主量元素和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱（LA-ICP-MS）原位微量元素分析，以查明元素替代机制，揭示不同类型、不同期次矿物的形成物理化学条件，探讨多期流体的叠加成矿作用过程及其内在机制。

1　区域地质背景

滇东南老君山矿集区位于华夏板块、扬子板块和印支板块的交汇部位（图1a），隶属南岭Sn-W多金属成矿带西端的滇东南–桂西成矿带，是我国重要的Sn-W多金属矿集区之一[35]。受滨太平洋和特提斯两大构造域影响，该区长期以来经历了复杂的地质演化，为以Sn、W为主的多金属富集与沉

淀提供了有利条件。

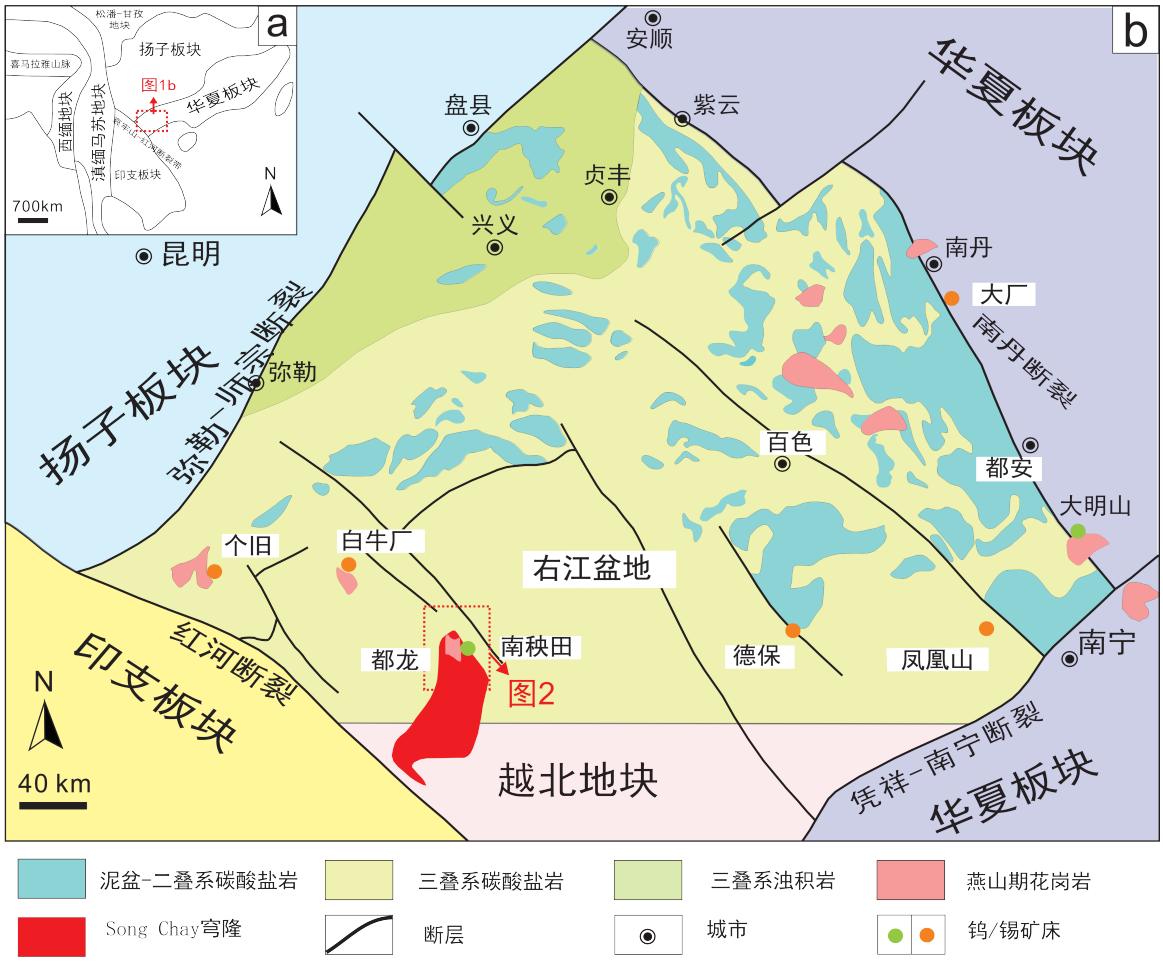


图1 东亚地区大地构造简图（a）和右江盆地区域地质简图（b）（据文献[33]修改）

Fig. 1. Simplified tectonic map of the Eastern Asia (a) and simplified geological map of the Youjiang Basin (b) (modified from reference [33])

老君山地区除奥陶系上统、志留系、侏罗系和白垩系地层之外，其余时代地层均有出露。元古界哀牢山群、瑶山群、昆阳群和震旦系等组成最老的结晶基底岩系，主要分布在个旧外围金平–元阳、石屏–建水及屏边地区[36]。寒武系地层主要为变质复理石，包括上寒武统歇场组（主要为白云质灰岩和大理岩）、中寒武统龙哈组和田蓬组（主要为白云岩、大理岩和少量片岩）以及下寒武统冲庄组（主要为大理岩、斜长片麻岩、石英二云母片岩和电气石石英岩）。奥陶系下、中统地层以砂岩、页岩、灰岩、碎屑岩为主。泥盆系地层主要为砂砾岩和部分碳酸盐岩[15]。石炭系地层则出露于文山–麻栗坡断裂北东侧的落水洞一带，由下至上依次为厚层状白云质灰岩、中层状粉细晶灰岩互层、中层状–块状中细晶灰岩以及薄-中层状粉细晶灰岩互层。二叠系地层出露有复理石、基性火山岩、火山碎屑岩等。三叠系地层主要包括石英千枚岩、大理岩、绢云石英板岩、硅质岩、基性火山岩夹层、粉砂质板岩和变质岩屑砂岩。新生界地层主要由砾岩、砂岩、粉砂质泥岩组成 。

区内发育一套长轴为北西向的变质核杂岩（老君山变质核杂岩）[37]，主要由内部的中酸性侵入岩、元古代变质基底以及外围的沉积盖层组成[38]（图2）。老君山地区侵入岩包括志留纪花岗片麻岩和晚白垩世老君山花岗岩。志留纪花岗片麻岩广泛分布于老君山变质核杂岩核部，老君山花岗岩侵位于花岗片麻岩的西北缘（图2）。围绕老君山岩体分布有都龙、新寨、南秧田、洒西、马卡、长

田、南捞等多个以Sn、W为主要矿种的矿床（点）（图2）。

老君山地区区域构造主要受华南板块南北边缘的碰撞造山作用、板块俯冲增生导致的挤压作用控制，形成了一系列北西向的褶皱和断裂，为后期岩浆侵位和成矿提供了有利空间[39]。其中北西向断裂包括文山–麻栗坡断裂、马关–都龙断裂等，南北向断裂和东西向断裂分别以曼家寨断裂、南温河断裂为代表（图2）。

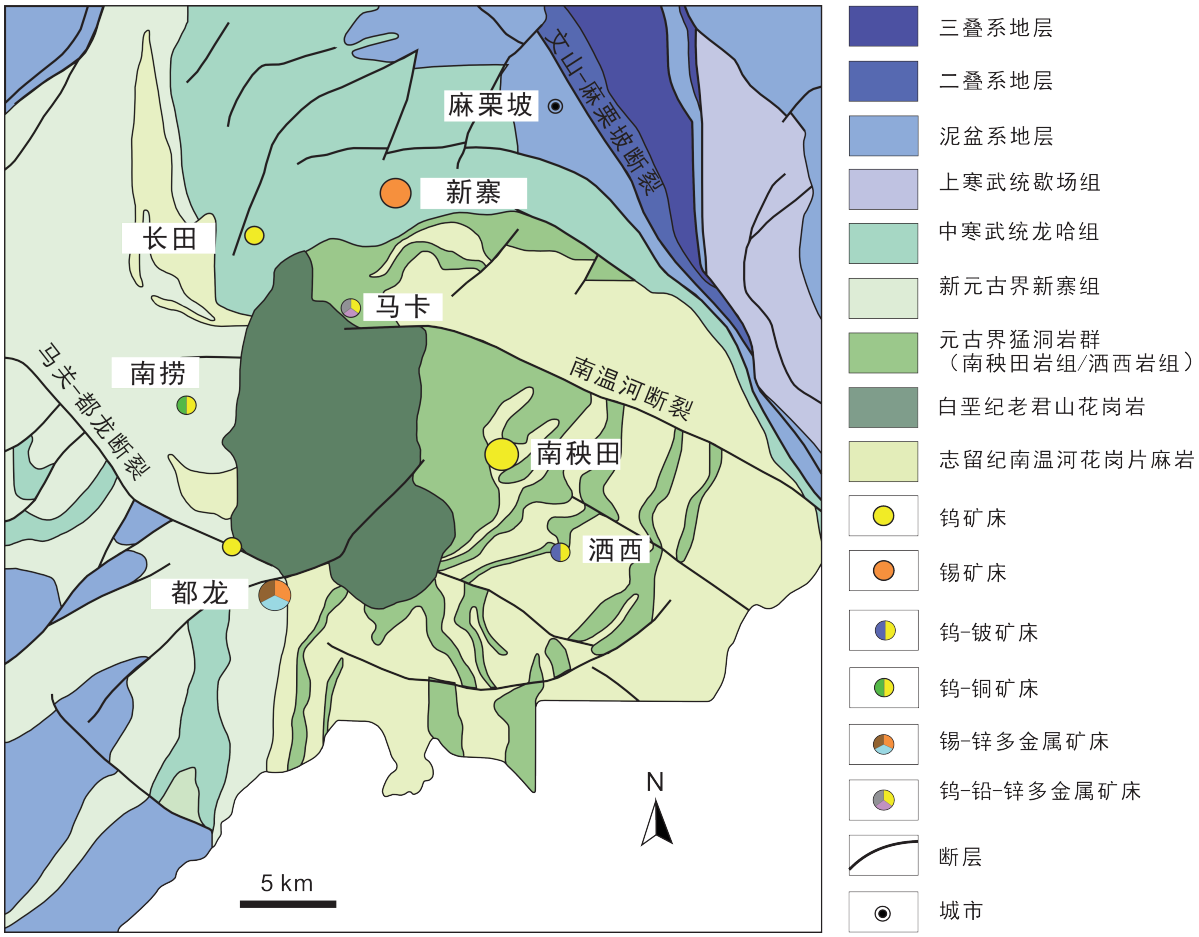


图2　老君山矿集区地质图及主要矿床分布（据文献[33]修改）

Fig. 2.　Geological map of the Laojunshan ore concentration district with the distribution of major deposits (modified from reference [33])

2　矿床地质特征

南秧田W矿床位于老君山变质核杂岩核部，矿体主要赋存于元古界猛洞岩群南秧田岩组矽卡岩中，以稳定的两层产出，局部可见三层矽卡岩（图3）[40]。矿区地层岩性由底至顶分别为：斜长片麻岩、碳酸盐岩、云母片岩、二云斜长片麻岩夹石英二云母片岩、电气石石英岩、黑云斜长片麻岩、变粒岩、白云二长片麻岩、二云斜长片麻岩夹黑云斜长片麻岩、白云斜长片麻岩[36]。

矿区共发育5条主要断裂，其中F1、F2、F3为东西向断裂，F4、F5为北东向断裂[41]。区内发育以老君山花岗岩体为核心的复式穹窿背斜构造，背斜轴大致呈南北向。围绕中央穹窿背斜发育一系列次级背、向斜构造和褶皱带，如呈南北向分布的四角田背斜、天生桥背斜、新寨向斜、茶叶山褶皱带，以及呈北西向分布的田坝心背斜等[36]。

矿区内同时出露有加里东期和燕山期花岗岩体，其中志留纪花岗片麻岩侵位年龄为430～390 Ma，

主要组成矿物包括微斜长石、石英、斜长石、黑云母等[42-44]。晚白垩世老君山花岗岩体侵位年龄为117～83 Ma[10-12,45-49]，岩性主要为中粗粒-中细粒二云二长花岗岩，主要矿物包括正长石、微斜长石、更长石、石英、角闪石、白云母、黑云母等[36]。两类花岗岩均属于过铝质高钾钙碱性S型花岗岩[50-52]。

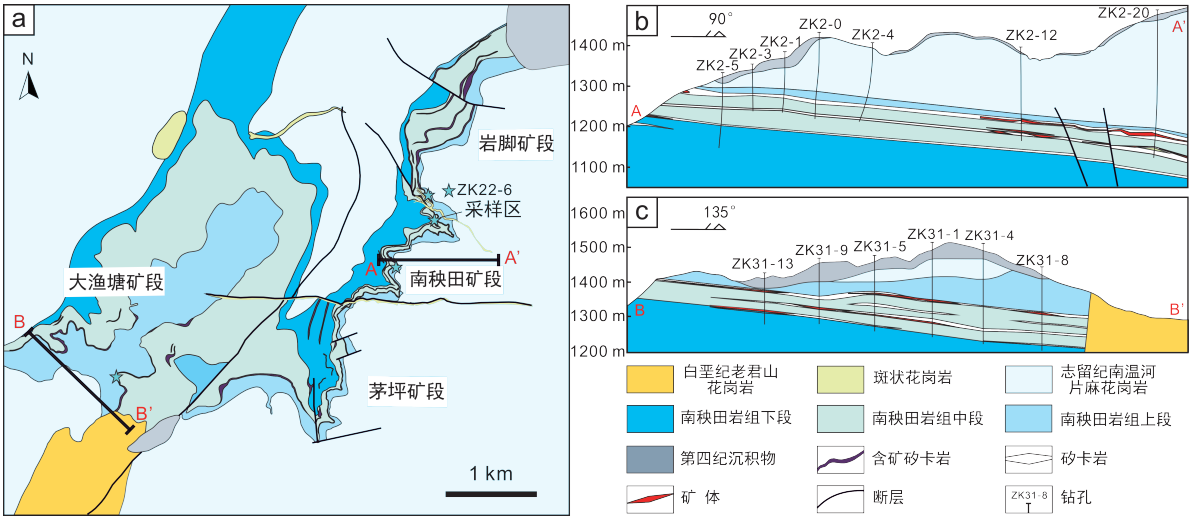


图3 南秧田矿床地质图（a）、2号勘探线剖面图（b）和31号勘探线地质剖面图（c）（据文献[33]修改）

Fig. 3. Geological map of the Nanyangtian deposit (a), geological profiles of the No. 2 exploration line (b) and the No. 31 exploration line (c) (modified from reference [33])

W矿体总体走向NE，倾向SE，倾角3°～11°，南北长约4 km、东西宽约2 km。截止2024年，该矿床已控制WO_3资源量超30万t，平均品位0.43%[33]。矿化围岩为透辉石、石榴石、透闪石、绿帘石等组成的矽卡岩[53]，主要矿石矿物包括白钨矿以及少量的黄铜矿和辉钼矿。白钨矿一般呈浸染状、脉状、粗粒状广泛分布于矽卡岩与石英脉中，黄铜矿呈他形-半自形晶粒状嵌布在矽卡岩矿物粒隙中，常与磁黄铁矿、黄铁矿等共生[36]。脉石矿物主要为透辉石、石榴石、符山石、绿帘石、黝帘石、阳起石、透闪石、绿泥石、石英、云母和方解石等。矿石结构主要包括自形粒状结构、半自形-他形粒状结构、充填结构、共边结构、嵌晶结构、交代残余结构等[54]。野外可清晰观察到早期层型石榴石-透辉石矽卡岩被晚期石英-石榴石-符山石-白钨矿脉切割（图4a）。Zhao等[33]根据年代学研究结果识别出二者分属晚三叠世、早白垩世两期矽卡岩化事件。

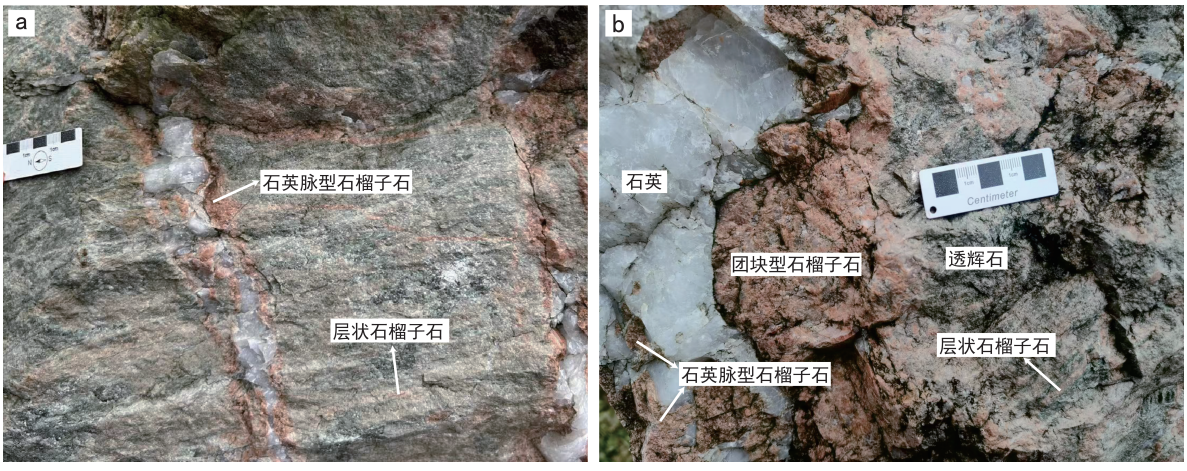
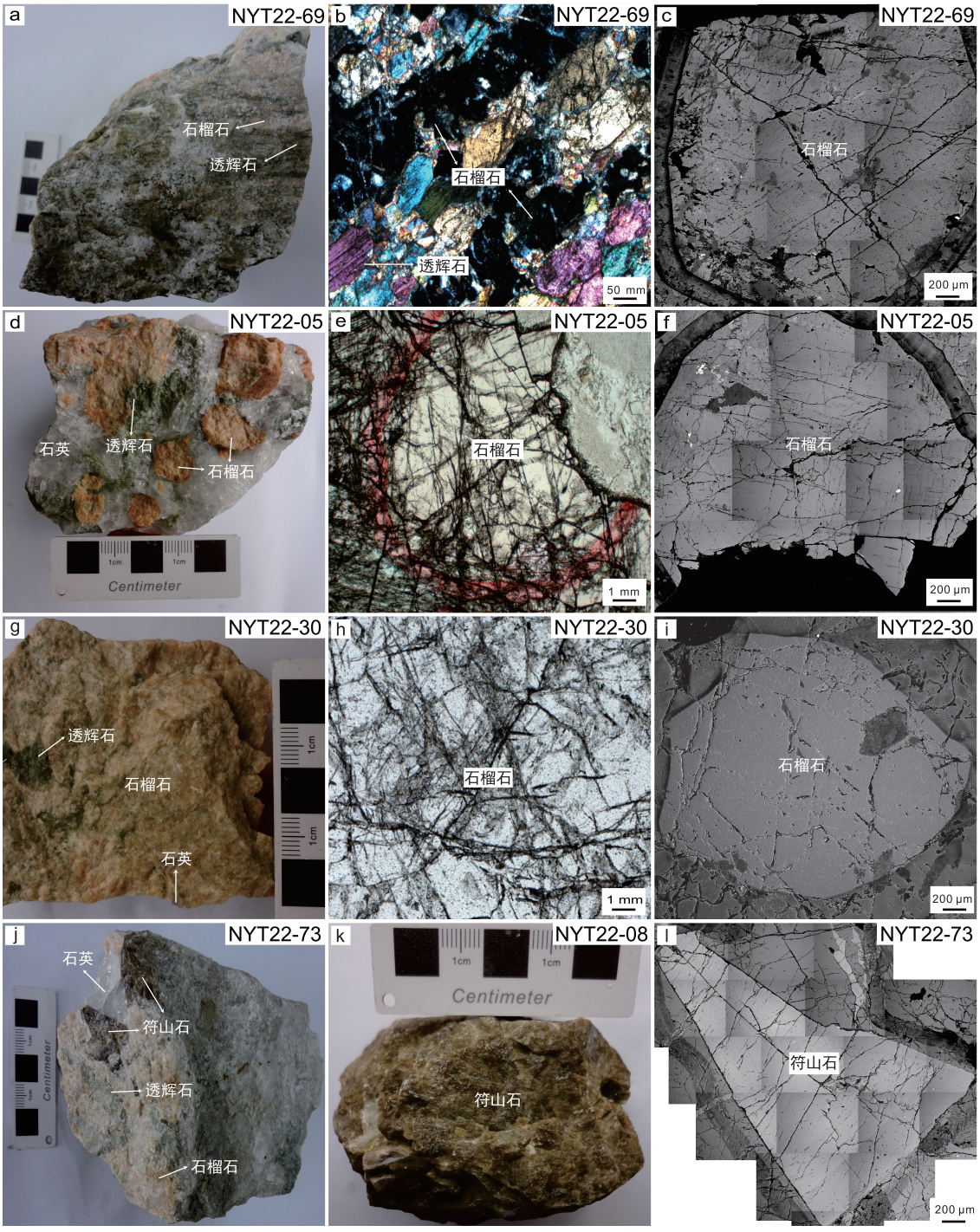


图4 南秧田含石榴石矽卡岩野外照片

Fig. 4. Field photographs of the garnet-bearing skarns at Nanyangtian

3　石榴石和符山石矿物学特征

通过野外、手标本及镜下观察，共识别出三种类型石榴石，分别为层型石榴石、石英脉型石榴石和团块型石榴石。层型石榴石呈淡肉红色，具细粒他形结构，与透辉石、绿帘石、绿泥石等呈薄层状互层（图5a, b），可见少量细粒浸染状白钨矿与之共生。最新U–Pb定年结果表明，该类石榴石



a～c. 层型石榴石；d～f. 石英脉型石榴石；g～i. 团块型石榴石；j～l. 符山石。

图5　南秧田各类型石榴石和符山石手标本、镜下及背散射照片

Fig. 5. Photos of hand specimens, micrographs and BSE images of differnent types of garnets and vesuvianites within samples of the Nanyangtian deposit

形成年龄约203 Ma[33]。石英脉型石榴石生长于切穿层状矽卡岩的热液石英脉中，以孤立自形晶的形式存在，颗粒粗大，晶面发育良好，颜色相较于层型石榴石更深，呈红棕色（图5d），石英脉中可见丰富的中–细粒白钨矿和粗粒自形符山石与之共生。共生符山石的U–Pb定年结果表明，该类石榴石形成年龄约145 Ma[33]。团块型石榴石呈他形–半自形粒状结构，致密块状构造，内部有不规则石英细脉穿插，可见少量透辉石与之共生（图5g）。此类石榴石常形成于热液脉与层状矽卡岩的接触部位（图4b），应是热液流体与围岩发生相互作用的结果，其与石英脉型石榴石是同一热液流体在不同部位的体现。镜下观察和BSE图像表明上述三类石榴石成分较为均一，均不发育生长环带和明显的亮度变化（图5c, f, i），暗示石榴石形成于较为封闭稳定的流体环境。

符山石包括两种类型，第一种呈棕色，中细粒半自形-自形粒状结构（图5j），镜下呈四方双锥状。该类符山石通常与粒状石榴石共生于热液石英脉中，既可孤立生长于热液石英当中，也可被石榴石和透辉石包裹，脉体中可见白钨矿共生。第二种呈致密块状集合体，主要由黄褐色半自形粒状、柱状符山石颗粒组成（图5k）。与石榴石类似，两类符山石的镜下观察和BSE图像均不显示生长环带（图5l）。

4 分析测试方法

从南秧田矿床坑道和钻孔中共采集各类型矿石样品74件，采样位置见图3a。挑选不同类型石榴石和符山石样品14件进行背散射（BSE）、电子探针（EPMA）和激光剥蚀电感耦合等离子质谱（LA-ICP-MS）微区成分分析。

4.1 背散射成像分析（BSE）

背散射成像分析在南京宏创地质勘查技术服务有限公司完成，所用场发射扫描电镜型号为TESCAN Mira3 LMH，BSE探头由TESCAN公司提供。工作电压为20 kV，工作距离为15 mm。进行物镜光阑对中后调至背散射探头，在视野模式（Field）下以低倍数移动镜头，找到样品后反复调整聚焦（WD）和消像散（STG）直至图像清晰，最后调至适当的缩放倍率（MAG）、亮度和对比度（AUTO），获取图像。

4.2 电子探针分析（EPMA）

石榴石与符山石的原位微区主量元素分析在广州拓岩检测技术有限公司利用JEOL（日本电子）JXA-iSP100型电子探针显微分析仪完成，工作电压15 kV，工作电流2 nA，分析束斑10 μm。F、Cl、Na、Mg、Al、Si、K、Ca和Fe达到峰值的背景时间为10 s，Ti和Mn时间为20 s。数据采用ZAF法进行校正，采用英国MAC矿物/中国国家标准样品GSB作为标准样品，分析过程严格参照中华人民共和国国家标准GB/T 15617—2002。所有氧化物含量均以w_B/%表示。

4.3 LA-ICP-MS微量元素分析

石榴石和符山石的微区原位微量元素含量测试在广州拓岩检测技术有限公司利用New Wave Research 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统和Thermo Scientific iCap-RQ 四极杆型电感耦合等离子体质谱仪完成。激光束斑直径为30 μm，频率为6 Hz，能量密度为3.0 J/cm^2。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度。分析过程中采用NIST SRM610和BCR-2G进行多外标无内标校正，采用BHVO-2G和BIR-1G作为质控样监测数据质量。每个数据点包括大约40 s空白信号和45 s样品信号。分析数据的处理（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IOLITE软件完成。

5　分析结果

5.1 主量元素特征

石榴石和符山石的代表性主量元素分析结果见表1（详细数据见文献[33]），不同类型的石榴石具有相似的主量元素特征，元素含量均一，与均一的BSE图像一致。石榴石SiO_2介于37.89%～39.82%，均值为39.45%；CaO介于34.74%～36.79%，均值为35.64%。Al_2O_3含量较高，介于20.45%～21.69%之间，均值为20.81%。FeO、MnO、MgO含量较低，分别为1.97%～5.32%、0.04%～0.32%和0.05%～0.11%。主量元素特征表明，三种类型石榴石都属于钙铝–钙铁榴石系列（$Gro_{95}Alm_5$～$Gro_{85}Alm_{14}$）。石英脉型石榴石相较于层型石榴石具有略高的FeO和MnO含量以及较低的CaO和Al_2O_3含量。

表 1　石榴石、符山石主量元素代表性数据

Table 1. Representative data of major elemente of garnets and vesuvianites

分析点号	w_B/%														
	MgO	K_2O	SnO_2	CaO	TiO_2	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	WO_3	Cr_2O_3	MnO	FeO	F	Cl	Total
层型石榴石															
NYT22-69-1B	0.08	0.008	0.04	36.43	0.39	0.013	21.26	39.52	0	0	0.09	2.55			100.34
NYT22-70-1B	0.07	0.004	0.06	36.55	0.18	0.005	21.43	39.08	0	0.021	0.28	2.20			99.86
NYT22-4-1B	0.06	0.021	0.07	36.70	0.13	0.042	21.45	39.19	0	0.017	0.08	2.26			100.01
团块型石榴石															
NYT22-30-2B	0.07	0.008	0.02	36.67	0.16	0	21.44	39.47	0	0	0.05	2.27			100.14
NYT22-73B	0.05	0.001	0.04	36.83	0.02	0.028	21.63	39.14	0	0.018	0.05	2.04			99.85
NYT22-70-2B	0.04	0.004	0.05	36.34	0.09	0.004	21.72	39.43	0	0	0.22	2.50			100.40
NYT22-46-B	0.08	0.005	0	36.00	0.25	0	21.50	39.72	0	0.017	0.14	2.91			100.64
石英脉型石榴石															
NYT22-03-2B	0.09	0.002	0	35.30	0.32	0.015	20.55	39.21	0	0.014	0.23	4.44			100.17
NYT22-2-2B	0.09	0.008	0	34.92	0.40	0	20.56	39.21	0	0	0.24	4.63			100.10
NYT22-2-1B	0.09	0	0	34.95	0.40	0	20.34	39.18	0	0.001	0.30	4.79			100.00
NYT22-5-4B	0.01	0.005	0	35.04	0.44	0	20.62	39.31	0	0.037	0.32	4.65			100.53
符山石															
NYT22-4-1B		0.002		35.57	1.79	0.083	17.10	37.06		0.003	0.06	3.26	1.61	0.02	97.60
NYT22-4-1B		0.014		35.26	1.39	0.136	17.91	36.91		0	0.12	3.33	1.76	0.02	97.41
NYT22-8B-10		0.008		35.78	0.79	0.087	17.53	37.03		0	0.07	3.36	1.77	0.01	97.57
NYT22-8B-12		0.008		35.47	1.40	0.070	17.36	36.88		0.003	0.09	3.22	1.83	0.03	97.40
NYT22-73B-15		0.010		35.35	1.67	0.097	17.01	36.93		0.007	0.12	3.53	1.66	0.04	97.40
NYT22-73B-16		0.006		35.19	1.88	0.117	17.01	36.93		0	0.04	3.30	1.62	0.04	97.07

符山石主量元素组成与石榴石相似，但MgO、TiO_2、F的含量相对较高，均值分别为1.60%、1.48%和1.64%，Al_2O_3和SiO_2含量相对略低，分别为17.01%～19.57%、34.46%～36.72%，FeO含量差异不大，均值为3.02%。两种类型符山石主量元素无明显差异，均为富铝符山石。

5.2 微量元素特征

层型石榴石稀土总量较低，ΣREE为0.23×10^{-6}～4.38×10^{-6}（均值2.40×10^{-6}），LREE为0.11×10^{-6}～

2.79×10^{-6}（均值1.73×10^{-6}），HREE为0.04×10^{-6}～2.42×10^{-6}（均值0.66×10^{-6}）。LREE/HREE值在0.66×10^{-6}～26.04×10^{-6}之间，均值为4.85×10^{-6}（见附表1）。稀土元素配分模式显示轻稀土轻度亏损，重稀土严重亏损，Eu正异常（图6a）。Zn、Sn、W等元素富集，含量分别为3.62×10^{-6}～8.49×10^{-6}、181.52×10^{-6}～857.45×10^{-6}、0.18×10^{-6}～52.133×10^{-6}，Cr、Co、Ni含量较低，分别为0.26×10^{-6}～1.76×10^{-6}、0.23×10^{-6}～1.01×10^{-6}、0.25×10^{-6}～0.71×10^{-6}，Cu、Mo等元素多低于检测限。Nb、Ta、Zr、Hf等高场强元素富集（图6b）。

石英脉型石榴石稀土元素总量较高，ΣREE为12.58×10^{-6}～95.69×10^{-6}（均值40.44×10^{-6}），其中LREE为1.12×10^{-6}～4.70×10^{-6}（均值2.66×10^{-6}），HREE为11.89×10^{-6}～89.96×10^{-6}（均值38.35×10^{-6}），LREE/HREE值介于0.04～0.22之间，均值为0.09×10^{-6}（见附表1）。稀土配分模式为左倾型，轻稀土亏损，重稀土富集，Eu呈弱负异常（图6a）。Cr、Co、Zn等元素含量高于层型石榴石，分别为2.27×10^{-6}～313.18×10^{-6}、0.37×10^{-6}～1.98×10^{-6}和7.64×10^{-6}～43.35×10^{-6}，Sn、W与高场强元素含量低于层型石榴石（图6b），Sn、W含量分别为38.52×10^{-6}～99.86×10^{-6}和0.12×10^{-6}～1.41×10^{-6}。

团块型石榴石稀土总量与Cr、Co、Zn、Sn、W等元素含量介于层型石榴石与石英脉型石榴石之间，ΣREE为0.22×10^{-6}～17.48×10^{-6}（均值8.07×10^{-6}），LREE为0.19×10^{-6}～6.21×10^{-6}（均值3.92×10^{-6}），HREE为0.04×10^{-6}～11.46×10^{-6}（均值4.14×10^{-6}）。LREE/HREE值在0.59～5.36之间，均值为1.68×10^{-6}（见附表1）。稀土配分模式表现为轻稀土亏损，重稀土富集，Eu正异常或弱负异常（图6a）。

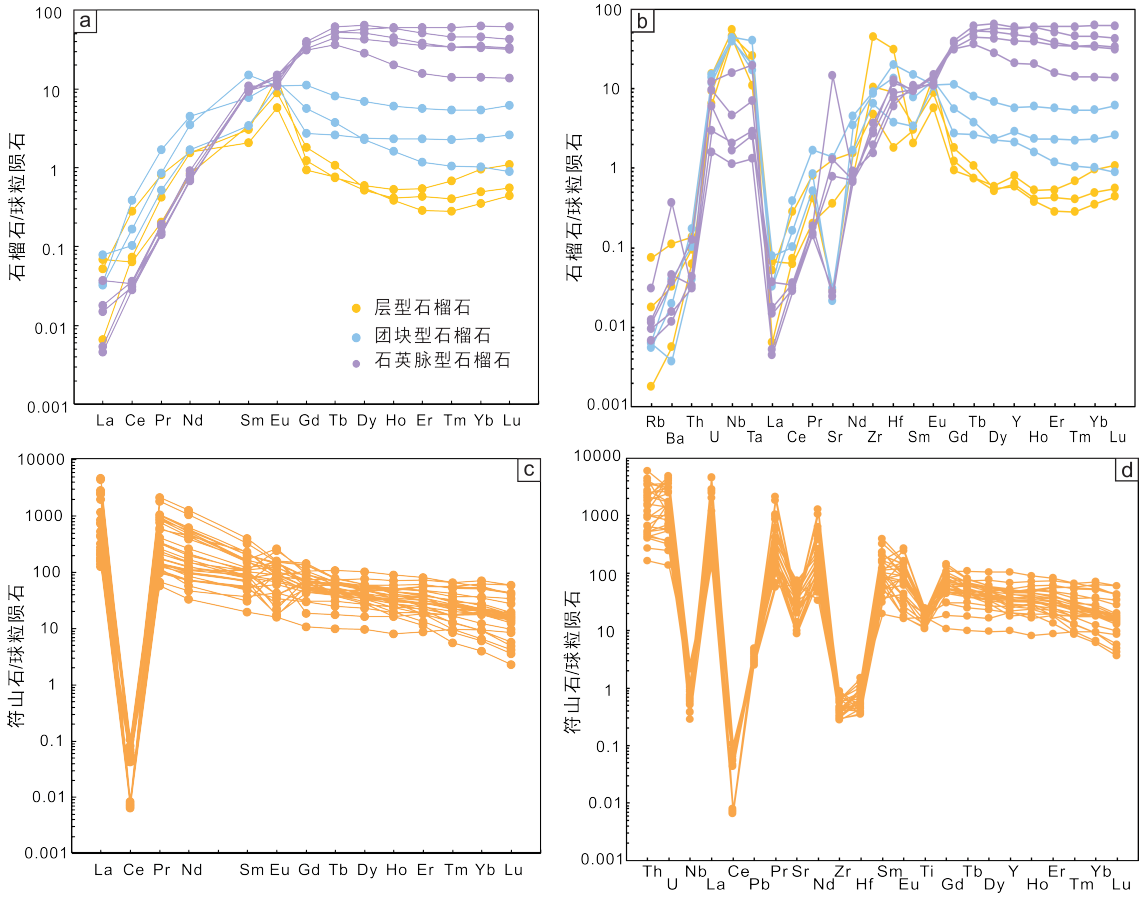


图6 不同类型石榴石、符山石稀土配分模式及微量元素蛛网图

Fig. 6. Chondrite-normalized REE and trace element distribution patterns for different types of garnets and vesuvianites

两类符山石的微量元素特征几乎一致，稀土总量较高，介于93.21×10^{-6}～1861.03×10^{-6}之间（均值528.74×10^{-6}），LREE为69.77×10^{-6}～1801.21×10^{-6}（均值490.67×10^{-6}），HREE为4.38×10^{-6}～68.93×10^{-6}（均值38.07×10^{-6}），LREE/HREE值在1.73～227.04之间，均值23.47×10^{-6}（见附表2）。稀土配分模式为右倾型，轻稀土极富集，重稀土相对亏损，出现强烈的Ce负异常，伴随Eu有弱负异常至弱正异常（图6c）。Zn、Sn、Pb、Co、Ni等金属元素较为富集，含量分别为99.25×10^{-6}～245.85×10^{-6}、6.79×10^{-6}～49.24×10^{-6}、7.10×10^{-6}～14.68×10^{-6}、4.40×10^{-6}～7.38×10^{-6}、2.31×10^{-6}～18.73×10^{-6}，Cu、Mo多低于检测限。微量元素蛛网图显示出Th 、U等不相容元素的高度富集，Zr、Hf等高场强元素相对亏损（图6d）。

6　讨论

6.1 元素替代机制

6.1.1 石榴石中稀土元素的替代机制

石榴石的晶体化学式为$X_3Y_2Z_3O_{12}$，其中X是十二面体配位点的阳离子，一般为Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}等，Y是三价阳离子（Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}等）占据的八面体配位点，Z通常是Si占据的四面体配位点[34]。稀土元素和其他微量元素主要以表面吸附、吸收、类质同象替代和固溶体间填隙物等方式进入石榴石[34]。受价态和离子半径的影响，当稀土元素以类质同象方式进入石榴石晶格时只能占据十二面体位置取代X^{2+}，其中Eu^{2+}可直接进行替代，但REE^{3+}替换X^{2+}时会造成电荷不平衡。为了保持电荷平衡，REE^{3+}可通过以下四种取代机制进入石榴石[55-57]：

$$[X^{+}]^{VII}+[REE^{3+}]^{VII} \rightarrow 2[X^{2+}]^{VII} \quad (1)$$

$$[REE^{3+}]^{VII}+[Z^{3+}]^{IV} \rightarrow [X^{2+}]^{VII}+[Si^{4+}]^{IV} \quad (2)$$

$$[REE^{3+}]^{VII}+[Y^{2+}]^{VI} \rightarrow [X^{2+}]^{VII}+[Y^{3+}]^{VI} \quad (3)$$

$$[\,]^{VII}+2[REE^{3+}]^{VII} \rightarrow 3[X^{2+}]^{VII} \quad (4)$$

其中，X^{2+}主要代表Ca^{2+}，X^{+}代表Na^{+}，Z^{3+}代表Al^{3+}或Fe^{3+}，Y^{3+}通常为Al^{3+}，Y^{2+}代表Mg^{2+}或Fe^{2+}，“[ ]”表示X^{2+}位的空缺（Ca^{2+}），VIII、VI和IV为配位数，式(2)为YAG型取代机制，式(3)为Menzerite型替代。

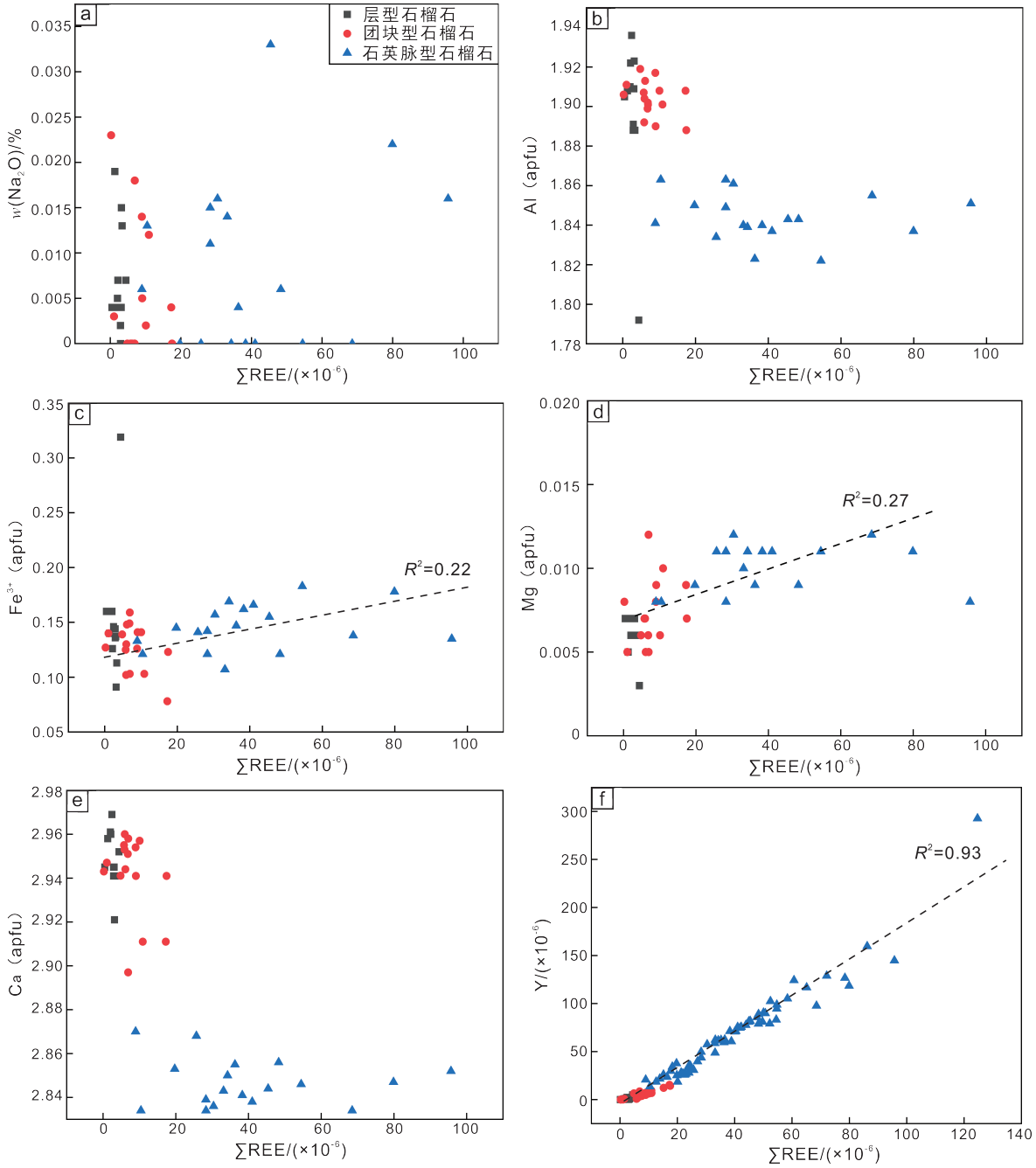
电子探针主量元素分析结果显示，南秧田石榴石中的Na含量极低（Na_2O平均含量为0.0087%），无法实现电荷平衡，且Na与ΣREE之间无明显相关性（图7a），表明稀土取代机制未遵循式(1)。总稀土含量与Ca含量同样不显示正相关性（图7e），表明式(4)也不是主要替代机制。Fe^{3+}、Mg与ΣREE显示出明显的正相关性（图7c, d），表明石榴石中的稀土受YAG型与Menzerite型替代机制共同控制。Mg与ΣREE的相关性更强，表明Menzerite型替代机制相对占主导。

Y具有与REE十分相似的地球化学性质，因此，Y和REE的相关性可以反映出石榴石在结晶过程中是否处于平衡状态，即该相关性提供了石榴石是否在封闭环境中结晶的证据[58]。南秧田石榴石中的Y和REE具有很好的正相关性（图7f），表明热液体系处于较为封闭的流体环境，与石榴石均一的BSE图像一致。

6.1.2 符山石中稀土元素的替代机制

符山石的化学式为$Ca_{10}(Mg, Fe)_2Al_4[SiO_4]_5[Si_2O_7]_2(OH, F)_4$，由于稀土元素离子半径接近$Ca^{2+}$，故符山石中的REE通常替代晶格中的Ca位。元素相关性分析表明，符山石中REE与Na、Ca存在一定正相关性（图8a, b），表明REE可能按$2Ca^{2+} \leftrightarrow REE^{3+}+Na^{+}$的机制进入晶格中。符山石具有与

同期石英脉型石榴石相似的HREE含量，但U和LREE的含量相差2～3个数量级，这可能是符山石与石榴石间的Ca^{2+}位晶格大小差异导致的。$LREE^{3+}$和U^{4+}的离子半径更接近于符山石中的Ca^{2+}位[59]，使得符山石能够容纳更多的U^{4+}和$LREE^{3+}$。



R^2–相关性系数。

图7 石榴石中REE与不同元素间的含量相关性

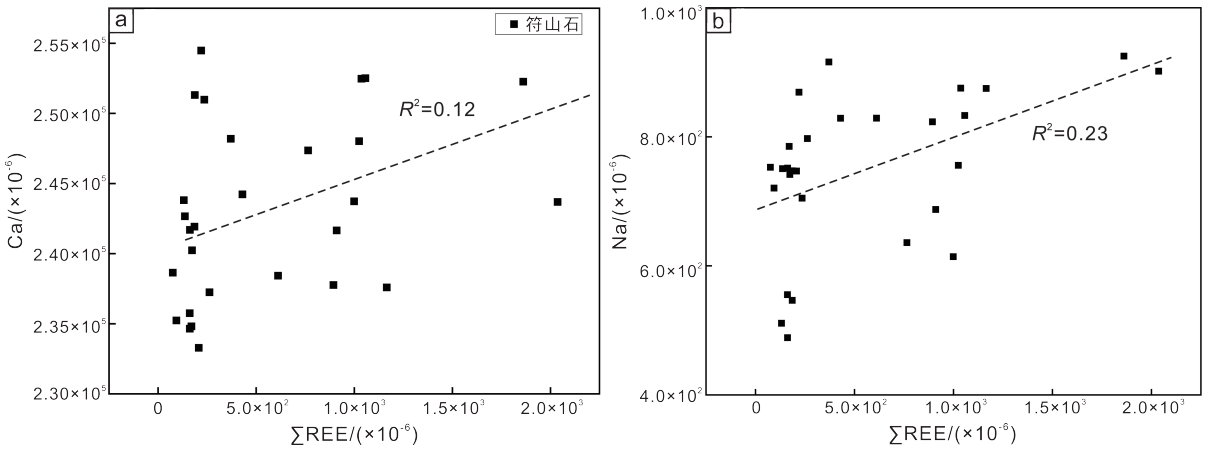
Fig. 7. Corelation plots of total REE contens with other element contents in the garnets

6.2 成矿物理化学条件与演化

6.2.1 流体pH值

石榴石的稀土分配模式可用于确定热液流体的pH值[60]。若稀土配分模式呈现LREE亏损，

HREE富集特征，同时具有Eu的负异常或无异常，则表明石榴石形成于中性或弱碱性环境。在弱酸性的条件下，稀土元素受到Cl^-的影响更为明显，而Cl^-的存在可以增强除REE^{3+}外的可溶Eu^{2+}（$EuCl_4^{2+}$）离子的稳定，导致明显的正Eu异常，同时富集LREE，亏损HREE[60-62]。南秧田层型石榴石的稀土配分模式相对平坦，LREE和HREE皆亏损，Eu为正异常，表明该类石榴石（晚三叠世第一期矽卡岩化）形成于弱酸性流体环境，LREE的亏损则可能是同期形成的层状透辉石消耗了大量LREE导致。石英脉型石榴石体现出明显的LREE亏损、HREE富集特征以及Eu的负异常，稀土配分呈现显著的左倾模式，表明该类石榴石（早白垩世第二期矽卡岩化）是在中性或偏碱性条件下形成的。团块型石榴石的稀土配分模式介于层型石榴石与石英脉型石榴石之间（图6a），可能是晚期热液流体与早期矽卡岩相互作用的结果，与团块型石榴石主要产于热液脉与层状矽卡岩接触带的地质现象一致。



R^2–相关性系数。

图8　符山石中REE与Ca、Na的含量相关性

Fig. 8. Correlation of REE contents with contents of Ca and Na of vesuvianites in the skarn deposit

6.2.2 氧化还原条件

U的化合价态有U^{4+}和U^{6+}两种，其地球化学行为受氧逸度控制。U^{4+}的离子半径比U^{6+}更接近Ca^{2+}，更容易发生类质同象替换进入石榴石[34,57,63]。因此，石榴石中U含量的多少可以作为示踪氧化还原条件的指示剂。南秧田石英脉型石榴石的U含量明显低于层型石榴石，表明石英脉型石榴石中U^{6+}含量更高，即形成第二期矽卡岩化的流体氧逸度要明显高于第一期。另外，石英脉型石榴石中钙铁榴石的含量（FeO均值为4.37%）也要高于层型石榴石（FeO均值为2.48%），与前人提出的富铁石榴石形成于偏氧化环境、富铝榴石形成于偏还原环境的结论一致[64]。石英脉型石榴石中钙铝榴石的主导地位可能是由于石榴石处于封闭环境且体系中的Fe含量偏低所致。此外，与石英脉型石榴石共生的符山石出现了强烈的负Ce异常（图5e），表明Ce主要以Ce^{4+}而非Ce^{3+}形成存在，同样反映了晚期流体的高氧逸度特征。已有研究表明，变价元素Eu常被用作反映成矿热液的氧化还原条件，但石榴石中的Eu不仅受氧化还原条件的影响，pH值和温度对Eu地球化学行为的影响同样显著[65]，且在温度高于250 ℃的热液流体中Eu^{2+}占主导地位[66]。冯家睿所测得南秧田石榴石均一温度集中在240～290 ℃[13]，表明南秧田石榴石中Eu以+2价为主，即层型石榴石Eu正异常以及石英脉型石榴石的Eu弱负异常分别指示了偏还原和偏氧化的环境，与前文讨论结果一致。

6.2.3 水岩反应强度及物质起源差异

Nb、Ta、Zr、Hf等高场强元素可有效反映地质演化过程中水岩比的变化。由于HFSE不溶于

水，在热液系统中相对稳定[67,68]，故其在流体中的浓度主要取决于母岩成分和水岩比率。一般情况下，随着水岩比的升高，流体HFSE浓度降低[34,69,70]。南秧田层型石榴石HFSE含量较高（均值为97.82×10^{-6}），石英脉型石榴石和同期的符山石中HFSE含量显著低于层型石榴石（均值分别为13.14×10^{-6}、2.57×10^{-6}），表明第二期矽卡岩化相较于第一期矽卡岩化具有更高的水岩比，与野外观察到的第二期石榴石伴生大量热液石英的地质现象相一致，暗示两期矽卡岩存在成因上的差异。Y/Ho值常被视作示踪流体演化过程的重要参数之一，Y/Ho-La/Ho相关图解可以指示成矿流体是否同源，同一来源脉石矿物在Y/Ho-La/Ho图解上大致呈现出水平分布的特征[60]。图9所示层型石榴石与石英脉型石榴石未分布在同一水平线上，指示两类石榴石为非同源成矿流体产物。团块型石榴石Y/Ho值与石英脉型和层型石榴石出现重叠，同样表明该类型石榴石是后期流体与早期层状矽卡岩相互作用的结果。

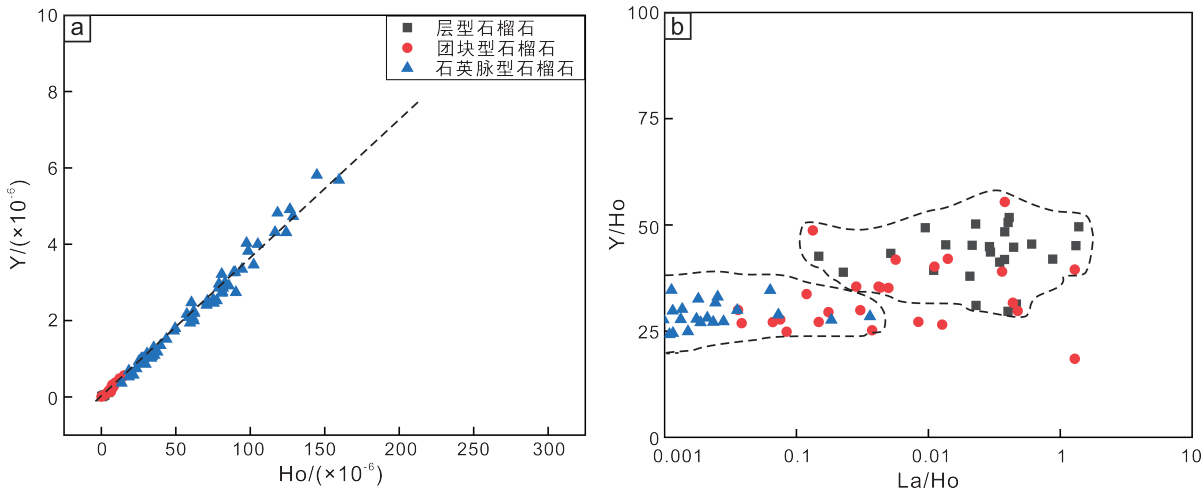


图9 南秧田石榴石Y-Ho和Y/Ho-La/Ho图解

Fig. 9. Diagrams of Y-Ho and Y/Ho-La/Ho of garnets in the Nanyangtian deposit

6.3 流体演化与矿床成因

最新年代学研究表明，南秧田矿床存在两期叠加的矽卡岩化作用（分别为约203 Ma和约145 Ma[33]），而白钨矿直接定年结果显示W矿化与第二期流体活动密切相关（约145 Ma），可能受古太平洋板块俯冲作用控制[33]。早期（晚三叠世）呈弱酸性的低氧逸度流体在封闭系统中形成了层型石榴石，流体系统具低水岩比特征。晚期（早白垩世）深部岩浆活动形成了新一期偏碱性的高氧逸度岩浆流体，流体上涌过程中与早期形成的矽卡岩接触，在接触带形成了新一期的团块型石榴石，而在热液脉中结晶出晶形完整、颗粒粗大的石英脉型石榴石。已有数据表明，层型石榴石中的W含量（17.54×10^{-6}）明显高于石英脉型石榴石（0.84×10^{-6}），但白钨矿并未显示出约203 Ma的定年结果[33]。具有较低pH值的热液流体通常可以携带更高浓度的W[71,72]，表明第一期石榴石中更高的W含量可能是偏酸性流体作用的结果，然而低氧逸度的封闭环境导致白钨矿无法在该时期发生有效沉淀。野外观察和白钨矿定年均表明大规模的W矿化与第二期热液活动密切相关，晚期流体较高的氧逸度和pH值更有利于白钨矿的饱和与沉淀，最终形成了早白垩世大规模的W矿化。

7 结论

1）从南秧田矿床中识别出层型、团块型和石英脉型三类石榴石，分属晚三叠世、早白垩世两

期矽卡岩化作用。三类石榴石均属钙铝–钙铁榴石系列（$Gro_{95}Alm_5$～$Gro_{85}Alm_{14}$）。

2）南秧田石榴石中的稀土主要受$[REE^{3+}]^{VII}+[Y^{2+}]^{VI}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Y^{3+}]^{VI}$和$[REE^{3+}]^{VII}+[Z^{3+}]^{IV}\rightarrow[X^{2+}]^{VII}+[Si^{4+}]^{IV}$两种替代机制控制。符山石中的稀土则可能通过$2Ca^{2+}\leftrightarrow REE^{3+}+Na^{+}$的方式进行类质同象替换。

3）石榴石和符山石微量元素特征表明晚三叠世矽卡岩形成于相对还原、酸性、低水岩比的流体环境，该种环境导致W以类质同象形式存在于矽卡岩矿物中而不利于白钨矿的饱和与沉淀。早白垩世偏氧化、碱性、高水岩比的岩浆热液流体更有利于白钨矿的饱和与沉淀，最终导致了大规模的W矿化。

致谢：感谢文山市麻栗坡紫金钨业有限公司对野外工作的大力支持，感谢广州拓岩检测技术有限公司杨毓波和南京宏创地勘技术服务有限公司宋媛媛在实验过程中的帮助，感谢昆明理工大学-云南省三江成矿系统与评价创新团队老师们对论文撰写的指导。

附录

附表1 石榴石微量元素数据
附表2 符山石微量元素数据
附件信息参见“录用定稿”首发版附加材料

参考文献：

[1] 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 等. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境[J]. 高校地质学报, 2008, 14(4): 510-526.

[2] Ni P, Pan J Y, Han L, et al. Tungsten and tin deposits in South China: Temporal and spatial distribution, metallogenic models and prospecting directions[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 157: 105453.

[3] 毛景文, 程彦博, 郭春丽, 等. 云南个旧锡矿田: 矿床模型及若干问题讨论[J]. 地质学报, 2008, 82(11): 1455-1467.

[4] Zhao Y H, Chen S Y, Tian H, et al. Trace element and S isotope characterization of sulfides from skarn Cu ore in the Laochang Sn-Cu deposit, Gejiu district, Yunnan, China: Implications for the ore-forming process[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 134: 104155.

[5] Xu R, Romer R L, Kroner U, et al. Tectonic control on the spatial distribution of Sn mineralization in the Gejiu Sn district, China[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 148: 105004.

[6] He X H, Zhao J X, Zhou R J, et al. The distribution and substitution mechanism of trace elements in cassiterites: Constraints from LA-ICP-MS UPb dating, elemental mapping and *in situ* trace element analyses of the Gejiu tin polymetallic deposit, SW China[J]. Chemical Geology, 2022, 609: 121063.

[7] Chen X C, Hu R Z, Bi X W, et al. Zircon U–Pb ages and Hf–O isotopes, and whole-rock Sr–Nd isotopes of the Bozhushan granite, Yunnan province, SW China: Constraints on petrogenesis and tectonic setting[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2015, 99: 57-71.

[8] Yan T T, Liu D S, Si C, et al. Coupled U–Pb geochronology of monazite and zircon for the bozhushan batholith, southeast Yunnan Province, China: Implications for regional metallogeny[J]. Minerals, 2020, 10(3): 239.

[9] Wang G C, Liu Z, Tan S C, et al. Petrogenesis of biotite granite with transitional I-A-type affinities: Implications for continental crust generation[J]. Lithos, 2021, 396: 106199.

[10] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的SHRIMP锆石U–Pb定年、地球化学特征及成因探讨[J]. 岩石学报, 2010, 26(3): 845-857.

[11] Xu B, Jiang S Y, Wang R, et al. Late Cretaceous granites from the giant Dulong Sn-polymetallic ore district in Yunnan Province, South China: Geochronology, geochemistry, mineral chemistry and Nd–Hf isotopic compositions[J]. Lithos, 2015, 218: 54-72.

[12] Yang G S, Wen H J, Ren T, et al. Geochronology, geochemistry and Hf isotopic composition of Late Cretaceous Laojunshan granites in the western Cathaysia block of South China and their metallogenic and tectonic implications[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 117: 103297.

[13] 冯佳睿, 周振华, 程彦博. 云南南秧田钨矿床流体包裹体特征及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(1): 50-58.

[14] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 滇东南老君山南秧田钨矿床的成矿流体和成矿作用[J]. 矿床地质, 2011, 30(3): 403-419.

[15] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 滇东南老君山地区印支期成矿事件初探: 以新寨锡矿床和南秧田钨矿床为例[J]. 矿床地质, 2011, 30(1): 57-73.

[16] Cai Q R, Yan Y F, Yang G S, et al. Genesis of the Nanyangtian scheelite deposit in southeastern Yunnan Province, China: Evidence from mineral chemistry, fluid inclusions, and C–O isotopes[J]. Acta Geochimica, 2018, 37(4): 614-631.

[17] Wang C Y, Han R S, Huang J G, et al. The ^{40}Ar–^{39}Ar dating of biotite in ore veins and zircon U–Pb dating of porphyrtic granite dyke in the Nanyangtian tungsten deposit in SE Yunnan, China[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 114: 103133.

[18] 王彩艳, 任涛, 王蝶, 等. 滇东南南秧田超大型钨矿床流体包裹体及H、O同位素研究[J]. 大地构造与成矿学, 2020, 44(1): 103-118.
[19] Zhang X M, Zhang D, Bi M F, et al. Genesis and geodynamic setting of the Nanyangtian tungsten deposit, SW China: Constraints from structural deformation, geochronology, and S–O isotope data[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 138: 104354.
[20] 杜胜江, 温汉捷, 秦朝建, 等. 云南麻栗坡县马卡钨多金属矿床中铍赋存状态研究及意义[J]. 矿物学报, 2014, 34(4): 446-450.
[21] 杜胜江, 温汉捷, 张锦让, 等. 滇东南老君山矿集区北部长田W(Sn)矿床成矿时代: 来自白钨矿和萤石Sm-Nd同位素定年的制约[J]. 地质学报, 2023, 97(10): 3347-3362.
[22] 陈智明, 王大鹏, 李山志. 滇东南南捞铜钨矿床S-Pb同位素特征[J]. 矿物学报, 2018, 38(2): 196-204.
[23] 程彦博, 毛景文, 谢桂青, 等. 云南个旧老厂-卡房花岗岩体成因: 锆石U–Pb年代学和岩石地球化学约束[J]. 地质学报, 2008, 82(11): 1478-1493.
[24] 李肖龙, 毛景文, 程彦博, 等. 云南个旧高峰山花岗岩成因: 锆石U–Pb年代学及地球化学约束[J]. 岩石学报, 2012, 28(1): 183-198.
[25] Li X, Zheng Y C, Shen Y, et al. Petrogenesis of Sn-related granitoids and implications for the formation of the world-class Gejiu Sn district, South China: Insights from whole-rock and accessory mineral geochemistry[J]. Lithos, 2023, 448: 107166.
[26] Cheng Y B, Mao J W, Spandler C. Petrogenesis and geodynamic implications of the Gejiu igneous complex in the western Cathaysia block, South China[J]. Lithos, 2013, 175: 213-229.
[27] Liu Z, Tan S C, Wang G C, et al. Peraluminous granite related to tin mineralization formed by magmatic differentiation and fluid exsolution of metaluminous melt: A case study from the Bozhushan batholith, South China Block[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 150: 105148.
[28] 李建康, 王登红, 李华芹, 等. 云南老君山矿集区的晚侏罗世—早白垩世成矿事件[J]. 地球科学, 2013, 38(5): 1023-1036.
[29] 李开文, 张乾, 王大鹏, 等. 云南蒙自白牛厂多金属矿床锡石原位LA-MC-ICP-MS U–Pb年代学[J]. 矿物学报, 2013, 33(2): 203-209.
[30] 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 等. 都龙锡锌多金属矿床LA-MC-ICPMS锡石U–Pb测年及其意义[J]. 岩石学报, 2014, 30(3): 867-876.
[31] Liu J P, Yang J N, Cao Y H, et al. Indium mineralization and genesis of the Bainiuchang Ag–Sn–polymetallic deposit in southeast Yunnan, China: Evidence from mineral chemistry and U–Pb geochronology[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 158: 105531.
[32] 白浩. 滇东南老君山南捞钨铜矿床地质特征及成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
[33] Zhao X Y, Deng M G, Li W C, et al. In situ U–Pb dating of garnet, vesuvianite, and scheelite from the Nanyangtian tungsten deposit reveals an Early Cretaceous W mineralization event in Southeast Yunnan, China[J]. Gondwana Research, 2024, 133: 72-90.
[34] Gaspar M, Knaack C, Meinert L D, et al. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(1): 185-205.
[35] 蔡倩茹, 燕永锋, 杨光树, 等. 滇东南南秧田矽卡岩型钨矿床成矿演化[J]. 矿床地质, 2018, 37(1): 116-136.
[36] 冯佳睿. 云南麻栗坡南秧田钨矿床成矿流体特征与成矿作用[D]. 北京: 中国地质科学院, 2011.
[37] 谭洪旗, 刘玉平. 滇东南猛洞岩群构造环境: 变质碎屑岩地球化学约束[J]. 地质学报, 2017, 91(7): 1416-1432.
[38] Yan D P, Zhou M F, Wang C Y, et al. Structural and geochronological constraints on the tectonic evolution of the Dulong-Song Chay tectonic dome in Yunnan province, SW China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2006, 28(4/5/6): 332-353.
[39] 张亚辉. 滇东南薄竹山晚燕山期酸性岩浆热液成矿作用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
[40] 石洪召, 张林奎, 任光明, 等. 云南麻栗坡南秧田白钨矿床层控似矽卡岩成因探讨[J]. 中国地质, 2011, 38(3): 673-680.
[41] 王彩艳. 滇东南南秧田钨矿床年代学及流体地球化学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
[42] Roger F, Leloup P H, Jolivet M, et al. Long and complex thermal history of the Song Chay metamorphic dome (Northern Vietnam) by multi-system geochronology[J]. Tectonophysics, 2000, 321(4): 449-466.
[43] 黄孔文. 滇东南老君山地区南捞片麻岩地球化学和年代学及其构造意义[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
[44] 潘锦波, 张达, 阙朝阳, 等. 滇东南老城坡片麻状花岗岩地球化学特征、锆石U–Pb年龄及其意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(4): 795-803.
[45] Feng J R, Mao J W, Pei R F. Ages and geochemistry of Laojunshan granites in southeastern Yunnan, China: Implications for W-Sn polymetallic ore deposits[J]. Mineralogy and Petrology, 2013, 107(4): 573-589.
[46] 张斌辉, 丁俊, 任光明, 等. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 地质学报, 2012, 86(4): 587-601.
[47] 刘艳宾, 莫宣学, 张达, 等. 滇东南老君山地区晚白垩世花岗岩的成因[J]. 岩石学报, 2014, 30(11): 3271-3286.
[48] 蓝江波, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南燕山晚期老君山花岗岩的地球化学特征与年龄谱系[J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 441-454.
[49] Liu Y B, Zhang L F, Santosh M, et al. Emplacement and evolution of zoned plutons: Multiproxy isotopic and geochemical evidence from the peraluminous Laojunshan leucogranite suite, southwestern China, and implications on the regional geodynamic and metallogenic history[J]. Gondwana Research, 2023, 116: 89-103.
[50] Zhou X Y, Yu J H, O'Reilly S Y, et al. Sources of the Nanwenhe - Song Chay granitic complex (SW China - NE Vietnam) and its tectonic significance[J]. Lithos, 2017, 290: 76-93.
[51] Xu B, Jiang S Y, Hofmann A W, et al. Geochronology and geochemical constraints on petrogenesis of Early Paleozoic granites from the Laojunshan district in Yunnan Province of South China[J]. Gondwana Research, 2016, 29(1): 248-263.
[52] Zhang X M, Zhang D, Pan J B, et al. Multiple Palaeozoic–Mesozoic Orogenic events in the SE Yangtze Block, China: Evidence from the petrogenesis and deformation of gneissic granites from the nanwenhe metamorphic dome and regional correlation analysis[J]. International Geology Review, 2023, 65(16): 2518-2538.

[53] 谭洪旗, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南南秧田钨锡矿床金云母^{40}Ar-^{30}Ar定年及其意义[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 639-640.
[54] 蔡倩茹, 燕永锋, 杨光树, 等. 滇东南南秧田钨矿床含矿矽卡岩地球化学特征及成因初探[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(5): 642-656.
[55] Enami M, Cong B L, Yoshida T, et al. A mechanism for Na incorporation in garnet; an example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu Terrane, Eastern China[J]. American Mineralogist, 1995, 80(5/6): 475-482.
[56] Carlson W D. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet[J]. American Mineralogist, 2012, 97(10): 1598-1618.
[57] Tian Z D, Leng C B, Zhang X C, et al. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 112: 103016.
[58] Zhang R L, Yuan F, Deng Y F, et al. Implications of garnet composition on metallogenic chronology and ore-forming fluid evolution of skarn deposits: A case study of the Kendekeke Fe-polymetallic deposit in East Kunlun[J]. Ore Geology Reviews, 2024, 168: 106020.
[59] Xing L Z, Peng J T, Lv Y J, et al. Vesuvianite: A potential U–Pb geochronometer for skarn mineralization— a case study of tungsten and tin deposits in South China[J]. Chemical Geology, 2022, 607: 121017.
[60] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology, 1991, 93(3/4): 219-230.
[61] Zhang Y, Shao Y J, Wu C D, et al. 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[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 426-439.
[62] Fu Y, Sun X M, Li D F, et al. U–Pb geochronology and geochemistry of U-rich garnet from the giant beiya gold-polymetallic deposit in SW China: Constraints on skarn mineralization process[J]. Minerals, 2018, 8(4): 128.
[63] Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, et al. 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]. Journal of Petrology, 2004, 45(3): 457-484.
[64] 赵斌, 李统锦, 李昭平. 夕卡岩形成的物理化学条件实验研究[J]. 地球化学, 1983, 12(3): 256-267.
[65] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(21): 4329-4350.
[66] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67(1): 70-78.
[67] Floyd P A, Winchester J A. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements[J]. Chemical Geology, 1978, 21(3/4): 291-306.
[68] Corfu F, Davis D W. Comment on “Archean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: Constraints on the timing of gold mineralization” by J.C. Claoué-Long, R.W. King and R. Kerrich[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1991, 104(2/3/4): 545-552.
[69] Jamtveit B, Wogelius R A, Fraser D G. Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution[J]. Geology, 1993, 21(2): 113.
[70] Green T H, Blundy J D, Adam J, et al. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200℃[J]. Lithos, 2000, 53(3/4): 165-187.
[71] Wang X S, Timofeev A, Williams-Jones A E, et al. An experimental study of the solubility and speciation of tungsten in NaCl-bearing aqueous solutions at 250, 300, and 350 ℃[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2019, 265: 313-329.
[72] Wood S A, Samson I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and mNaCl[J]. Economic Geology, 2000, 95(1): 143-182.