

何旭科, 栾燕, 孙晓辉, 等. 辽宁弓长岭铁矿床蚀变围岩中石榴石 LA-ICP-MS 面扫描分析及元素分布特征 [J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 707–720. doi: 10.15898/j.ykcs.202211070212.

HE Xuke, LUAN Yan, SUN Xiaohui, et al. LA-ICP-MS Mapping and Element Distribution Characteristics of Garnet from the Altered Wall-rock of the Gongchangling Iron Deposit in Liaoning Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 707–720. doi: 10.15898/j.ykcs.202211070212.

## 辽宁弓长岭铁矿床蚀变围岩中石榴石 LA-ICP-MS 面扫描分析及元素分布特征

何旭科<sup>1</sup>, 栾燕<sup>1,2,3\*</sup>, 孙晓辉<sup>1,2,3</sup>, 陈炜<sup>1</sup>, 牛澳斌<sup>1</sup>, 高隆强<sup>1</sup>

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;  
2. 西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710054;  
3. 西安市关键金属成矿与高效利用重点实验室, 陕西 西安 710054)

**摘要:** LA-ICP-MS 面扫描分析能直观细致地展示元素在矿物中的分布特征及相互关系, 在揭示矿床成因、精细刻画成矿流体演化过程等方面具有显著优势。辽宁弓长岭铁矿床二矿区以产出沉积变质型磁铁矿富矿石而闻名, 且富铁矿石的蚀变围岩中大量产出石榴石, 其与富矿体成因关系密切。本文以二矿区富铁矿蚀变围岩中的石榴石为研究对象, 为明确元素扩散对石榴石元素分布特征的影响, 选择两颗大小不同的石榴石(1.5cm×1.5cm 和 0.6cm×0.7cm), 应用 LA-ICP-MS 在 10~20Hz、20~150μm 正方形激光束斑、20~150μm/s 扫描速度的条件下, 在 4h 内完成其面扫描分析, 并利用无内标法对数据进行半定量校正, 详细研究石榴石主量、微量和稀土元素组合及分布特征, 进而有效地分析热液流体演化过程和磁铁矿富矿体的成因。LA-ICP-MS 面扫描结果揭示了弓长岭厘米级石榴石连续型环带和次厘米级石榴石突变型环带的特征, 准确区分了突变环带的位置和界线。分析结果表明, 弓长岭二矿区厘米级石榴石中 Si、Al、Fe 等主量元素成分较为均一, 未显示环带特征; 而 Mg、Mn、Ca、重稀土及 Y 元素均保留了原始的生长环带, 具有重要的成因指示意义。该石榴石从核部到边部, 其 Mg 含量逐渐升高, Mn 含量逐渐降低, 指示石榴石形成温度从核部到边部逐渐升高; 而 Ca 含量从核部至边部先升高后降低, 指示压力先升高再降低, 显示进变质成因石榴石的特点。同时, 该石榴石  $\delta\text{Eu}$  值变化规律指示变质热液流体的氧逸度先减小再增大; 重稀土和 Y 元素与 Ca 元素一致的变化特征表明其分布主要受压力控制。因此, 结合前人研究成果综合推测, 弓长岭富铁矿蚀变围岩中的石榴石形成于早元古代晚期胶—辽—吉带大陆碰撞造山过程中的进变质作用阶段, 在该阶段形成的变质热液流体沿断层运移, 对断层两侧的贫铁矿和围岩进行改造, 从而形成富铁矿石及蚀变围岩。

**关键词:** 石榴石; LA-ICP-MS; 面扫描; 金属元素和稀土元素分布; 磁铁矿富矿石; 弓长岭

**要点:**

- (1) LA-ICP-MS 面扫描可以获得比点分析更为直观精细的元素分布特征, 准确区分了突变环带的位置和界线。
- (2) 弓长岭厘米级石榴石保留了元素生长环带特征, 为反演流体演化过程提供了可靠依据。
- (3) 弓长岭石榴石 LA-ICP-MS 面扫描证明其形成于进变质作用过程中, 指示富铁矿为变质热液改造 BIF 而成。

**中图分类号:** O657.63      **文献标识码:** A

收稿日期: 2022-11-07; 修回日期: 2022-12-30; 接受日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41503035); 陕西省自然科学基础研究计划(2023-JC-YB-239); 中央高校基本科研业务费资助项目(300102271201); 大学生创新创业训练项目(S202110710261)

第一作者: 何旭科, 地质学专业。E-mail: [HeXuke@chd.edu.cn](mailto:HeXuke@chd.edu.cn)。

通信作者: 栾燕, 博士, 讲师, 从事 LA-ICP-MS 方法开发及应用研究。E-mail: [luanyan1234@163.com](mailto:luanyan1234@163.com)。

近年来,随着微区原位分析技术的不断进步,特别是激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)等仪器的研发和联机使用,使得矿物元素的分析从全岩湿化学分析发展至微区原位点分析<sup>[1-5]</sup>,以及面扫描成像(Mapping)<sup>[6-8]</sup>。矿物主微量元素组成的空间分布特征是判断矿物生长过程的关键要素,然而大多数常用的微区原位分析技术包括电子探针(EPMA)、扫描电子显微镜(SEM)等,无法满足矿物微量元素面扫描的要求,或空间分辨率不高,或灵敏度太低,无法精细刻画矿物中微量元素的空间分布特征。LA-ICP-MS分析技术具有样品制作流程简单、空间分辨率较高(5~10μm)、灵敏度高、检测限低(可低至10<sup>-9</sup>水平)、仪器分析成本低、分析时间短、多元素(<sup>7</sup>Li至<sup>238</sup>U)表面分析(<5μm)等优势<sup>[2-3,6-7]</sup>,能满足对矿物微区原位微量元素的快速分析,不仅能进行单点的微区原位分析测试,还可以开展二维或者三维的元素或同位素组成的面扫描。

对于具有环带结构的矿物,EPMA和LA-ICP-MS点分析无法精确、全面地展示环带及元素的组合分布特征,尤其是突变环带发生变化的部位,若点分析的束斑位于环带突变处,得到的元素含量将是两个环带的混合信息,或者由于点分析的间距过大而错过较窄的环带,这极大地限制了对热液流体演化过程的精细刻画。LA-ICP-MS面扫描分析技术不仅可以精确、全面地显示微量元素在矿物中的组合和分布特征,同时还可以解释不同元素在矿物结晶时的耦合关系并解析其地质意义,从而反演成矿流体演化过程、示踪成矿物质来源、约束矿床成因<sup>[9-11]</sup>。例如,Godet等<sup>[10]</sup>对加拿大古元古代新魁北克造山带角闪岩相片岩中的石榴石开展EPMA和LA-ICP-MS面扫描分析,结果显示其主量元素分布较为均一,而微量元素具有同心生长环带,推测石榴石是在动态和快速的生长条件下形成的,并限定了石榴石不同生长阶段的温压(P-T)条件。Li等<sup>[11]</sup>对云南北衙Fe-Au矽卡岩型矿床中磁铁矿和石榴石的微量元素开展了LA-ICP-MS面扫描分析,揭示矿床形成过程中存在多期次热液活动,且早期石榴石结晶导致从晚期热液中形成的磁铁矿亏损Mg、Al、Si、Ca、Mn、Sr及REEs等元素。近年来,LA-ICP-MS面扫描分析技术的应用研究已拓展到不同类型成矿系统(如矽卡岩型矿床、热液矿床等)以及不同矿物(包括石榴石、磁铁矿、黄铁矿等)<sup>[6-11]</sup>,成为揭示矿床成因、精细刻画成矿流体演化过程和P-T条件的有效手段。

辽宁弓长岭铁矿床位于华北克拉通北东部,为一个大型沉积变型铁矿床。沉积变型铁矿床是由早前寒武纪条带状铁建造(Banded Iron Formation,简称BIF)发育形成的,与国外主要为BIF后期风化淋滤形成赤铁矿富矿石显著不同,弓长岭铁矿床BIF经后期强烈叠加改造作用,形成了大规模的磁铁矿富矿石<sup>[12-13]</sup>。弓长岭铁矿床二矿区是鞍山—本溪地区(简称“鞍本”)最大且最为典型的富铁矿床,但关于磁铁矿富矿石成因还存在争议。目前,越来越多的证据表明磁铁矿富矿石的形成与后期热液改造有关,但关于热液的性质存在混合岩化热液和变质热液两种不同的认识<sup>[14-18]</sup>。弓长岭二矿区磁铁矿富矿石的围岩蚀变强烈,其中石榴石发育,前人通过EPMA和LA-ICP-MS点分析确定了弓长岭二矿区蚀变围岩中石榴石的端元组分以铁铝榴石为主,并具有环带特征,为热液交代成因,与富铁矿体形成密切相关<sup>[18-21]</sup>。然而,前人运用EPMA和LA-ICP-MS点分析尚未准确揭示环带的具体位置和宽度变化等信息<sup>[18,21]</sup>,导致无法深入探讨热液流体演化过程。因此,本文利用LA-ICP-MS对辽宁弓长岭磁铁矿富矿石蚀变围岩中的石榴石进行面扫描分析,直观细致地研究其元素组合分布及环带特征,精细刻画石榴石形成过程中压力、温度及氧逸度( $P\text{-}T\text{-}f\text{O}_2$ )的变化,进而探讨弓长岭磁铁矿富矿石的成因。

## 1 矿床地质特征

中国条带状铁建造主要产于华北克拉通,形成时代以新太古代为主,且矿体多经历强烈变质变形<sup>[22-23]</sup>。华北克拉通基底可划分为东部陆块、西部陆块及中部带,其中东部陆块内部存在一条古元古代活动带,即胶—辽—吉带<sup>[24-25]</sup>(图1a)。辽宁鞍本地区位于华北克拉通东部陆块胶—辽—吉带附近(图1a),是中国重要的铁矿石资源基地,根据条带状铁建造在该区的空间分布特征,将其划分为4个矿集区:鞍山矿集区、弓长岭矿集区、南芬矿集区、歪头山矿集区<sup>[26]</sup>。弓长岭铁矿床位于辽宁省辽阳市弓长岭矿集区,分为一矿区、二矿区、三矿区和老岭—八盘岭4个矿区。弓长岭铁矿床二矿区已累计查明资源总储量9.46亿吨,其中贫铁矿石7.82亿吨,富矿石1.64亿吨<sup>[16-17]</sup>,该矿区处于偏岭断裂与寒岭断裂之间,出露地层主要为太古宇鞍山群表壳岩及第四系(图1b)。鞍山群与成矿作用有关,主要由低角闪岩相区域变质岩组成,以大的残留体赋存于大片混合岩及混合花岗岩中,其变质岩系自下而上可分

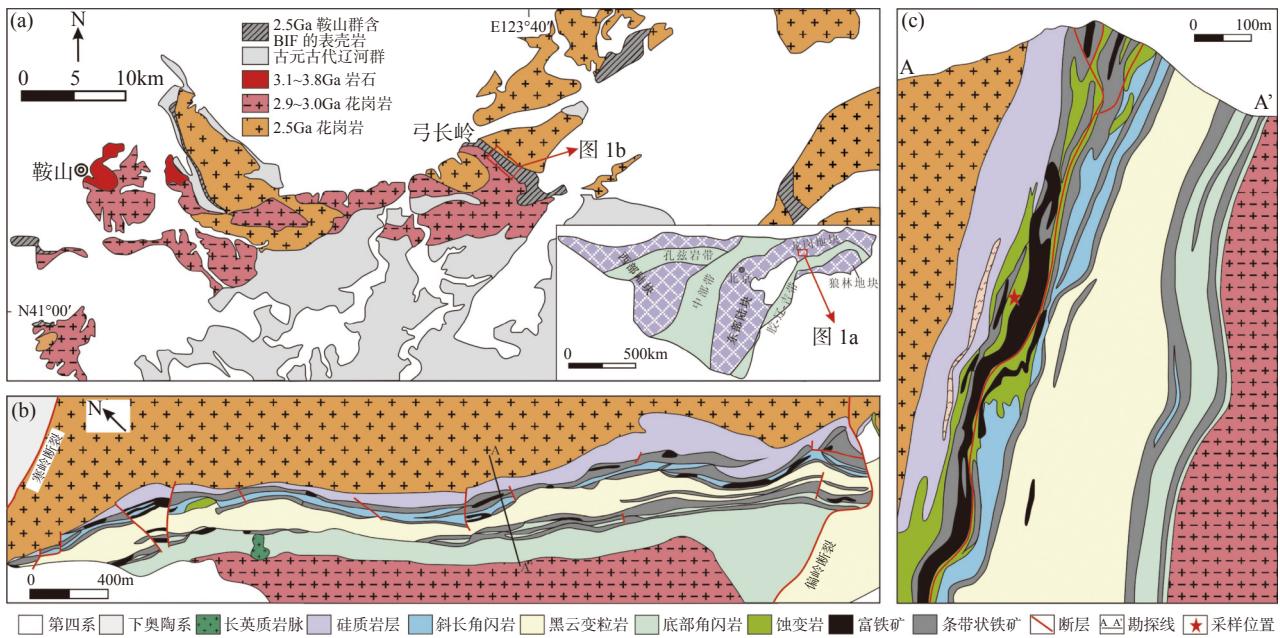


图1 辽宁鞍山—本溪地区(a)地质简图、(b)弓长岭铁矿床二矿区地质图及(c)A-A'剖面图(据文献[27, 29]修改)

Fig. 1 Geological map of the Anshan—Benxi area in Liaoning Province (a), geological plane map (b) and A-A' cross-section (c) of the No.2 mining area in the Gongchangling iron deposit (Modified after Reference [27, 29]).

为: 底部角闪岩及片岩, 中部变粒岩, 上部斜长角闪岩、蚀变岩和硅质岩层(图 1c)。弓长岭铁矿床二矿区有  $Fe_1$ 、 $Fe_2$ 、 $Fe_3$ 、 $Fe_4$ 、 $Fe_5$ 、 $Fe_6$  六个主要铁矿层, 矿体多呈似层状、透镜状分布。第一层( $Fe_1$ )和第二层( $Fe_2$ )铁矿体主要赋存于底部角闪岩及片岩中, 主要由含阳起石、铁闪石的条带状铁矿组成; 第三层( $Fe_3$ )铁矿体主要赋存于中部变粒岩中; 第四层( $Fe_4$ )、第五层( $Fe_5$ )和第六层( $Fe_6$ )铁矿体主要赋存于上部斜长角闪岩和蚀变岩中, 其中  $Fe_6$  是主要的富铁矿层位, 与蚀变岩密切共生<sup>[20,27]</sup>(图 1c)。矿区花岗岩类发育, 按照形成时代分为 2 期: 一类是年龄约 2.9~3.0Ga 的弓长岭片麻状花岗岩; 另一类是年龄约 2.5Ga 的花岗质岩石, 有钾质花岗岩和钠质花岗岩之分<sup>[28-29]</sup>(图 1a)。

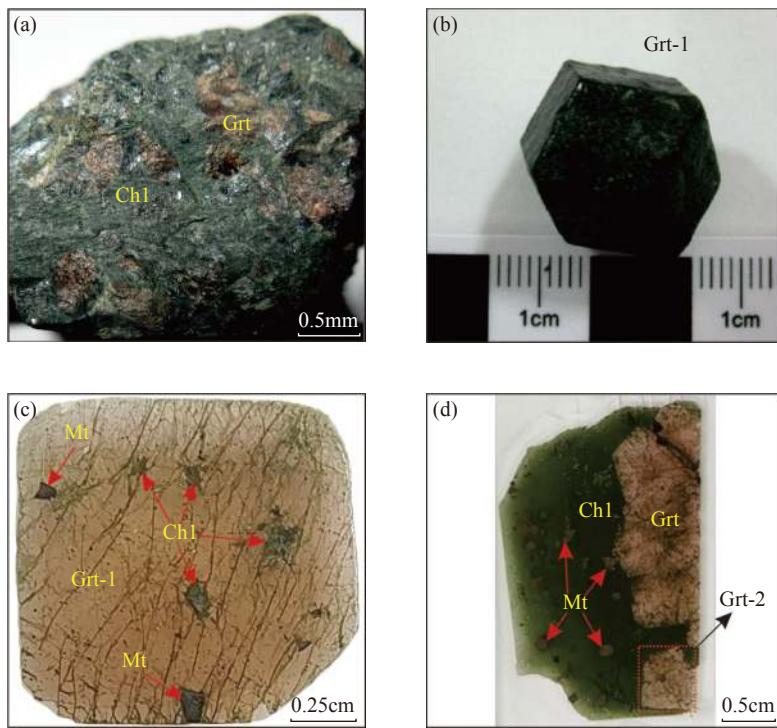
矿石按品位分为贫铁矿石( $TFe=20\% \sim 50\%$ )和富铁矿石( $TFe>50\%$ )。贫铁矿石(即条带状铁建造, BIF)主要由磁铁矿和石英组成, 含有少量的黄铁矿、赤铁矿、褐铁矿, 呈条带状构造。富铁矿石主要由磁铁矿组成, 石英含量低, 以块状构造为主。矿区内的断裂构造发育, 断裂规模大、延伸远, 主要分为走向断层和横向断层, 走向断层多为逆断层, 形成时代较老, 是富矿体的主要成矿断层; 横向断层形成时代较新, 对矿床具有破坏作用(图 1b)。走向断层为热液运移、围岩蚀变及矿床富集提供了良好的地质条件<sup>[15,30]</sup>, 弓

长岭二矿区富矿体及其蚀变围岩关系密切, 常见蚀变围岩夹在富矿体之间或者分布在富矿体两侧, 且二者产状明显受断层控制。在富矿体与蚀变围岩的接触带上, 靠近富矿体的蚀变更为明显, 石榴石分布更为集中; 而远离富矿体的围岩蚀变减弱, 石榴石含量也相应减少。近矿围岩蚀变自富矿体向外呈带状分布, 依次为镁铁闪石化、石榴石化、绿泥石化, 形成了含磁铁矿的阳起石岩、石榴石岩、石榴石绿泥石岩以及绿泥石岩等蚀变岩<sup>[20,30]</sup>(图 1c)。围岩蚀变强度与富铁矿的发育程度呈正相关关系, 即围岩蚀变越强烈、石榴石含量越高、蚀变带厚度越大之处, 富铁矿体的规模越大, 矿石品位也越高<sup>[15,30-32]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 实验样品

此次样品采自弓长岭铁矿床二矿区井下 280m 处(图 1c), 为第六层铁矿( $Fe_6$ )磁铁矿富矿石的近矿蚀变围岩。所采样品为石榴石绿泥石岩(图 2a), 主要由石榴石(~40%)和绿泥石(~50%)组成, 且含有少量磁铁矿、黑云母等, 其中可见结晶粗大的石榴石颗粒(部分粒径可达 2cm)。变质作用过程中的元素扩散可能对不同粒径石榴石中的元素具有不同程度的改造。为准确获得弓长岭石榴石元素分布特征, 本文从石榴石绿泥石岩中选择两颗大小不同的石榴石



a—石榴石绿泥石岩手标本; b 和 c—Grt-1 石榴石颗粒和探针片; d—Grt-2 石榴石探针片。Grt—石榴石; Chl—绿泥石; Mt—磁铁矿。

图2 弓长岭二矿区石榴石绿泥石岩及石榴石

Fig. 2 Garnet-chlorite rock and garnet of the Gongchangling No.2 mining area. (a) Hand specimens of garnet-chlorite rock; (b) and (c) Crystal particles and probe slice of Grt-1 garnet, respectively; (d) Probe slice of Grt-2 garnet. Grt—garnet; Chl—chlorite; Mt—magnetite.

(Grt-1 和 Grt-2)开展 LA-ICP-MS 面扫描分析。

厘米级石榴石 Grt-1 是从石榴石绿泥石岩中取出的完整颗粒，并将其制备探针片，其粒径约为  $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ ，自形程度好，具完好的菱形十二面体晶形(图 2b)，岩相学观察显示该石榴石裂理发育，其中含有大小不一、分布不均的绿泥石和磁铁矿包裹体(图 2c)。次厘米级石榴石 Grt-2 是探针片原位上的颗粒，其粒径约为  $0.6\text{cm} \times 0.7\text{cm}$ ，同样裂理发育，并包裹磁铁矿和绿泥石包裹体(图 2d)。石榴石探针片岩相学观察未见环带特征，对于 Grt-1 石榴石，前人采用 EPMA 点分析显示其具有环带特征<sup>[21]</sup>，因此对蚀变围岩中的石榴石 Grt-1 和 Grt-2 开展详细的 LA-ICP-MS 面扫描分析，研究其元素组合及分布特征。

## 2.2 实验方法

石榴石 LA-ICP-MS 面扫描分析测试及数据处理均在长安大学成矿作用及其动力学实验室完成。进行面扫描分析之前用酒精擦拭石榴石表面，以去除可能的污染。该实验室配置有美国 Agilent 公司 7700X 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

以及 Photo Machines 公司的 Analyte Excite 193nm 气态准分子激光剥蚀系统。实验过程中首先采用溶液雾化方式，通过改变不同的参数，以代表全质量范围的调谐液，即包含 1ng/g 的 Li、Y 和 Ti 调谐液进行调试，使之信号最大而变异系数最小。然后连接激光剥蚀系统，切换到固体进样，剥蚀 NIST610 玻璃标样再次进行调节，获得 LA-ICP-MS 最佳优化参数(表 1)。激光面扫描采用线扫描方式进行，每条线平行且线宽与激光剥蚀束斑大小一致，剥蚀束斑选择正方形以避免样品被重复剥蚀。线扫描分析参数与点剥蚀分析参数基本一致，但根据矿物种类、剥蚀样品大小等调节激光束斑大小、剥蚀频率以及样品台移动速度等，一般将实验时间控制在 4h 以内。

LA-ICP-MS 面扫描分析具体工作参数见表 1。

为获得较高数据计数和较好的分辨率，本实验室线扫描激光剥蚀束斑一般为  $20\text{~}150\mu\text{m}$ ，样品移动速度为  $20\text{~}150\mu\text{m}/\text{s}$ (与激光束斑大小一致)，剥蚀频率为  $10\text{~}20\text{Hz}$ ，激光剥蚀能量为  $5.9\text{J}/\text{cm}^2$ 。每条线扫描剥蚀前和结束后分别采集 10s 和 20s 的背景信号。待测样品开始和结束时分别对外标样品 NIST610 进

表1 LA-ICP-MS 工作参数

Table 1 LA-ICP-MS operation conditions.

ICP-MS 工作参数	实验条件	激光剥蚀系统工作参数	实验条件
仪器型号	Agilent 7700X	仪器型号	Analyte Excite 193
射频功率	1450W	激光能量密度	5.9J/cm <sup>2</sup>
冷却气流速	15L/min	载气(He)流量	0.7~0.8L/min
载气(Ar)流速	0.7~0.8L/min	束斑	20~150μm
采样锥和截取锥	镍锥	扫描速度	20~150μm/s
灵敏度	<sup>238</sup> U 信号: >7×10 <sup>8</sup> cps	频率	10~20Hz
矩管采样深度	4.5~5mm		
单个元素积分时间	6ms		
元素总积分时间	0.4022ms		
背景信号采集时间	10s		

行两次线扫描, 标样的剥蚀条件与样品的剥蚀条件保持一致。

本次实验分析根据石榴石颗粒大小, 选择不同的分析束斑。Grt-1 颗粒较大(约 1.5cm×1.5cm), 选用了较大的 150μm 的正方形束斑, 扫描速度为 150μm/s, 一条线的扫描时间为 130s(10s 背景+100s 样品+20s 背景), 面扫描总时长大约 3.5h。Grt-2 颗粒较小(约 0.6cm×0.7cm), 选用 80μm 的正方形束斑和 80μm/s 扫描速度, 一条线的扫描时间为 103s(10s 背景+73s 样品+20s 背景), 面扫描总时长大约 2.5h。

分析过程中选择的元素/同位素主要有: <sup>7</sup>Li、<sup>9</sup>Be、<sup>11</sup>B、<sup>23</sup>Na、<sup>25</sup>Mg、<sup>27</sup>Al、<sup>29</sup>Si、<sup>31</sup>P、<sup>39</sup>K、<sup>42</sup>Ca、<sup>45</sup>Sc、<sup>49</sup>Ti、<sup>51</sup>V、<sup>52</sup>Cr、<sup>55</sup>Mn、<sup>57</sup>Fe、<sup>59</sup>Co、<sup>60</sup>Ni、<sup>65</sup>Cu、<sup>66</sup>Zn、<sup>71</sup>Ga、<sup>85</sup>Rb、<sup>88</sup>Sr、<sup>89</sup>Y、<sup>90</sup>Zr、<sup>93</sup>Nb、<sup>95</sup>Mo、<sup>118</sup>Sn、<sup>133</sup>Cs、<sup>137</sup>Ba、<sup>139</sup>La、<sup>140</sup>Ce、<sup>141</sup>Pr、<sup>143</sup>Nd、<sup>147</sup>Sm、<sup>151</sup>Eu、<sup>155</sup>Gd、<sup>159</sup>Tb、<sup>163</sup>Dy、<sup>165</sup>Ho、<sup>166</sup>Er、<sup>169</sup>Tm、<sup>173</sup>Yb、<sup>175</sup>Lu、<sup>179</sup>Hf、<sup>181</sup>Ta、<sup>182</sup>W、<sup>202</sup>Hg、<sup>208</sup>Pb、<sup>232</sup>Th、<sup>238</sup>U。ICP-MS 数据选用一个质量峰采集一点的跳峰方式, 每个元素单点停留时间设定为 6ms, 所有元素的测试时间为 0.4022s。

LA-ICP-MS 面扫描获得大量复杂的数据结果, 需要合适的数据处理软件进行处理和校正。本实验室 LA-ICP-MS 面扫描数据处理采用 Iolite 软件 (<https://iolite-software.com/>), 整个分析过程中仪器信号漂移、背景扣除、数据成像等均由 Iolite 软件完成。数据处理过程使用 NIST610 作外标, 对仪器信号漂移进行校正; 面扫描时间一般控制在 4h 左右, 仪器的漂移较小或者标样间信号漂移为线性漂移。Grt-1 石榴石面扫描过程中首尾插入的 NIST610 样品的<sup>238</sup>U 信号分别为~8.78×10<sup>6</sup>cps 和~8.35×10<sup>6</sup>cps, 亦说明仪器信号漂移对数据造成的影响较小。弓长

岭石榴石中绿泥石和磁铁矿包裹体较多(图 2c), 因此本次实验使用无内标法对数据进行校正, 获得半定量的分析结果, 并以颜色明暗示意元素含量的相对高低(图 3、图 4)。

## 3 结果

### 3.1 弓长岭 Grt-1 石榴石主量和微量元素分布特征

LA-ICP-MS 面扫描分析结果显示, 弓长岭蚀变围岩中厘米级石榴石 Grt-1 主量元素从核部至边部的分布特征可分为三类: ①主量元素 Si、Al、Fe 等成分较为均一, 未显示环带特征(图 3 中 a~c); ②主量元素 Mg 从核部至边部呈单调升高的趋势(图 3d), 而 Mn 元素从核部至边部总体呈单调降低的趋势(图 3e); ③主量元素 Ca 的分布较为复杂, 从核部至边部总体显示先升高再降低的趋势(图 3f)。

对于微量元素和稀土元素, Grt-1 石榴石 Li、Sc 和 V 等微量元素显示从核部至边部单调降低的趋势(图 3 中 g~i), 与主量元素 Mn 的变化趋势基本一致, 属于匀变连续型环带, 其形成受平衡生长控制。石榴石一般富集重稀土元素<sup>[33]</sup>, 弓长岭 Grt-1 石榴石从轻稀土到重稀土元素, 其环带特征趋于明显(图 3 中 j~x)。根据元素分布特征, Grt-1 石榴石的稀土元素可分为三类: ①La、Ce、Pr、Nd 等轻稀土元素含量较低, 面扫描结果显示其均匀分布, 未见环带特征(图 3 中 j~m); ②Eu 元素显示从核部至边部单调降低的趋势(图 3o), 与 Mn、Li、Sc 以及 V 等元素的变化特征一致(图 3 中 e, g~i); ③Sm 与 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等重稀土元素以及 Y 元素分布特征一致, 从核部至边部总体显示先升高再降低的趋势(图 3 中 n, p~x)。石榴石的 δEu 值变化规律与重稀土元素和 Y 元素相反, 从核部至边部显示先减

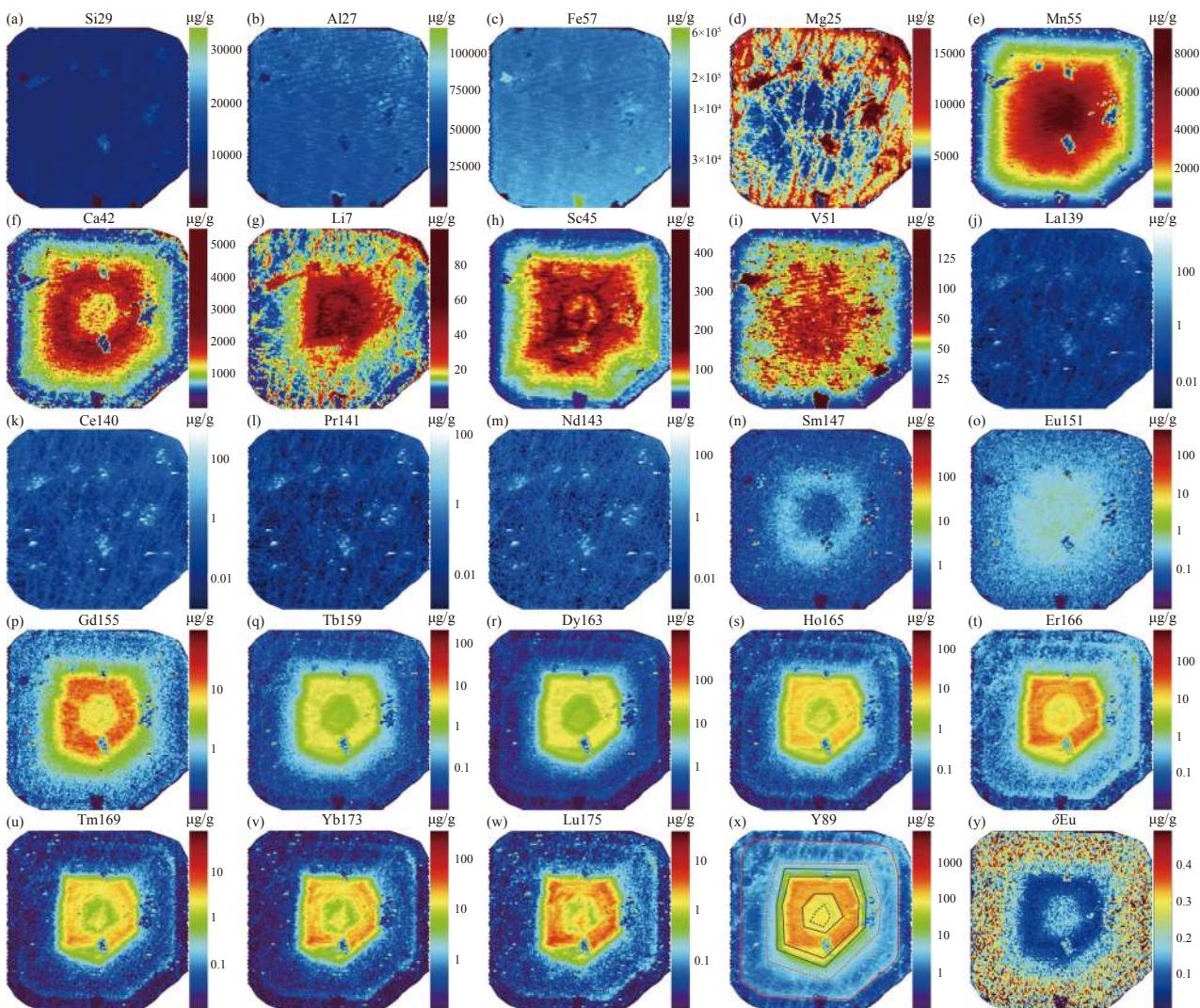


图3 弓长岭蚀变围岩中样品Grt-1石榴石主量元素(a~f)、微量元素(g~x)含量以及 $\delta\text{Eu}$ 值(y)分布图

Fig. 3 Major elements (a-f), trace elements (g-x) and  $\delta\text{Eu}$  value (y) mappings of the garnet (sample Grt-1) from the Gongchangling altered wall-rock.

小再增大的变化趋势(图3中y)。

### 3.2 弓长岭Grt-2石榴石主量和微量元素分布特征

LA-ICP-MS面扫描分析结果显示,弓长岭次厘米级石榴石Grt-2主量元素Mg和Mn分布趋于均一化,基本无环带(图4中a,b);Ca元素含量从核部至边部具有降低的趋势,变化规律较为简单(图4c)。此外,该样品微量元素Sc在核部含量较高,边部含量较低,且含量变化较为突然(图4d);其V元素分布趋于均一化,未显示明显环带特征(图4e)。对于稀土元素,Grt-2石榴石中仅Sm、Eu、Gd和Tb等中稀土元素在颗粒边部显示一含量较高的突变环带,而其他稀土元素和Y元素分布均匀,未见环带特征(图4中f-j)。

由LA-ICP-MS面扫描结果可知,弓长岭两颗石

榴石的分布特征明显不同,Grt-1石榴石大部分元素具有明显环带,且元素含量具有连续变化的特征,属于匀变连续型环带;Grt-2石榴石大部分元素不具环带特征,而Sm、Eu、Gd和Tb等中稀土元素在颗粒边部显示的环带具有突变型环带的特征。

## 4 讨论

### 4.1 弓长岭石榴石元素分布特征的差异性及其机理分析

石榴石可以在不同温压条件下结晶,其Ca、Mn、Mg、Fe元素是记录变质温压条件的重要信息载体<sup>[34-35]</sup>。在石榴子石生长的温压范围内,Ca、Mn、Mg、Fe等元素环带可以发生扩散改造,改造的程度取决于经历的P-T条件和持续时间<sup>[36]</sup>。利用石榴石

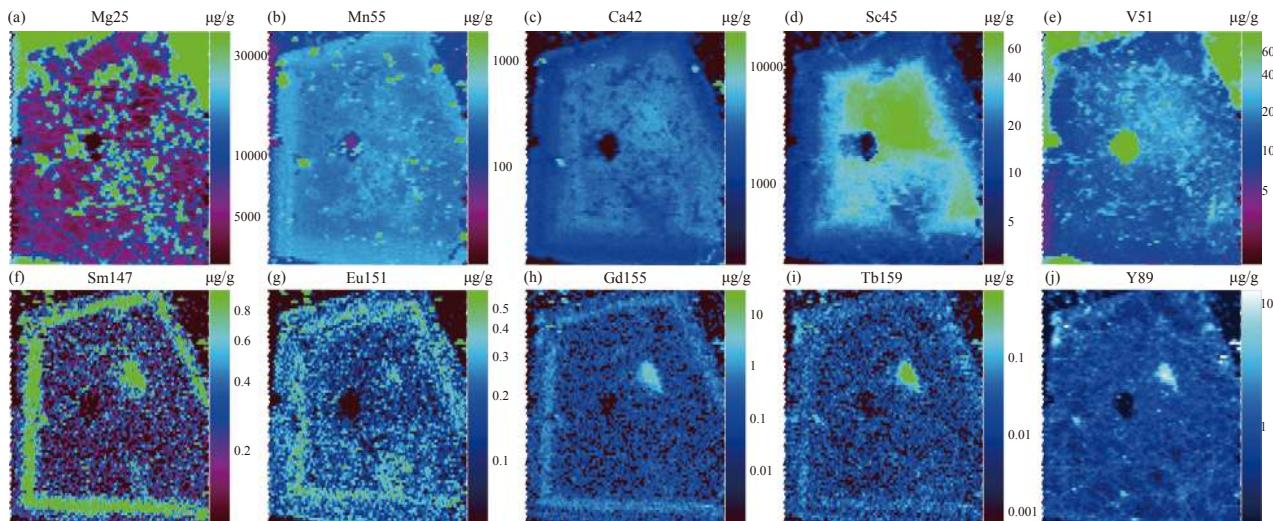


图4 弓长岭蚀变围岩中样品 Grt-2 石榴石主量元素(a~c)和微量元素(d~j)含量分布图

Fig. 4 Major elements (a-c) and trace elements (d-j) mappings of the garnet (sample Grt-2) in the Gongchangling altered wall-rock.

LA-ICP-MS 面扫描结果反演其形成过程,首先要判断石榴石环带是否属于元素生长环带。前人研究表明,在进变质作用过程中,当峰期温度小于 600℃ 时,石榴石 Mg、Mn、Ca 扩散较慢,即使进变质持续时间较长(>30Ma),厘米级的石榴石仍然可以保留其进变质生长环带;当温度超过 650℃ 时,并且持续时间足够长时,石榴石中主量元素环带很容易受到热扩散影响而被改造甚至均一化,而稀土元素和高场强元素由于具有较大的离子半径,热扩散作用对其影响不大,环带可以得到很好的保存<sup>[7,37-40]</sup>。尤其是 Y 元素,其具有较高的封闭温度,在石榴石经历进变质作用过程中更能保持其原始的环带特征,具有重要的成因指示意义<sup>[40-43]</sup>。

弓长岭远矿未蚀变围岩斜长角闪岩中的斜长石-角闪石温度计获得其峰期变质温度约为 567±25℃<sup>[21]</sup>,说明弓长岭厘米级石榴石可以保留元素生长环带。弓长岭蚀变围岩中 Grt-1(粒径约 1.5cm×1.5cm)和 Grt-2(粒径约 0.6cm×0.7cm)两颗石榴石的大小、自形程度均不同,LA-ICP-MS 面扫描结果显示两颗石榴石具有不同的元素分布及组合特征,其环带也明显不同(图 3、图 4)。Grt-1 石榴石的 Mg、Mn、Ca、Li、Sc、V、重稀土和 Y 元素等均具有明显的环带特征,且重稀土和 Y 元素分布特征一致(图 3),说明 Grt-1 石榴石保留了各元素的生长环带特征。与 Grt-1 石榴石相比,Grt-2 石榴石仅 Ca、Sc 以及 Sm、Eu、Gd、Tb 等元素具有一定环带特征,其他元素未显示明显环带特征,表明 Grt-2 石榴石因为颗粒较小,其元素环带被改造而逐渐均一化,且不同元素被改造

的程度存在差异。Grt-2 石榴石中 Sm、Eu、Gd、Tb 等中稀土元素在颗粒边部显示的突变环带也是变质作用过程中存在元素扩散的证明<sup>[40-41]</sup>。因此,结合两颗石榴石颗粒大小、自形程度以及元素环带特征,认为弓长岭厘米级石榴石 Grt-1 元素分布及组合特征未被改造,其成分环带研究为反演流体演化过程提供了有利依据,而次厘米级石榴石 Grt-2 由于受到元素扩散的影响而未能保留元素生长环带。因此,下文讨论以 Grt-1 石榴石的元素分布特征为主,并通过其元素环带特征反演热液流体的  $P-T-fO_2$  变化,进而深入探讨弓长岭富铁矿的成因。

#### 4.2 弓长岭石榴石元素环带特征的指示意义

石榴石成分环带与其形成环境密切相关,如生长环境、变质作用、后期改造等,其成分环带可分为:①匀变连续型环带,主要受平衡生长控制;②突变型和脉冲型环带,主要与变质期次/变质反应、元素扩散/离子交换反应等有关<sup>[40-41]</sup>。弓长岭厘米级石榴石从核部到边部,Mg 含量逐渐升高,Mn 含量逐渐降低,属于匀变连续型环带,表明其主要受单期次热液影响,热液温度逐渐升高。此外,石榴石 Ca 含量从核部至边部显示先升高后降低的特征,指示石榴石在形成过程中压力先升高后降低<sup>[44-45]</sup>,其幔部压力最大。以上 Mg、Mn 以及 Ca 等主量元素的环带特征均指示了弓长岭石榴石形成于大陆碰撞造山带的进变质作用过程中。

稀土元素主要通过 REE<sup>3+</sup>形式类质同象替换石榴石中与其离子半径相近的 Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup>等二价阳离子。稀土元素在热液流体中一般为

正三价离子,但Eu是变价元素,在氧化条件下,Eu主要以Eu<sup>3+</sup>形式存在,Eu相对相邻元素不出现异常;在还原条件下,Eu主要以Eu<sup>2+</sup>形式存在,Eu相对相邻元素出现亏损,并且其亏损程度受体系氧化还原程度控制。因此,氧逸度( $f\text{O}_2$ )的降低会导致热液流体中的Eu<sup>3+</sup>降低,类质同象进入石榴石中的Eu元素也会相对减少,从而导致 $\delta\text{Eu}$ 值降低。弓长岭蚀变围岩中石榴石的 $\delta\text{Eu}$ 值从核部至幔部减小,但从幔部至边部增大(图3y),指示变质热液流体的氧逸度先降低再升高。由于大陆碰撞造山过程中,随着俯冲深度的增加,热液流体氧逸度总体也会随之降低<sup>[46-47]</sup>。因此,该石榴石的 $\delta\text{Eu}$ 值记录的变质热液流体氧逸度先减小再增大的特征,也说明俯冲深度先增加再减小。如前所述,石榴石Ca含量变化指示形成过程中压力先增大再降低,幔部压力最大,这与石榴石 $\delta\text{Eu}$ 值指示的俯冲深度和压力变化相一致。同时,重稀土及Y元素具有与主量元素Ca一致的变化特征,均显示从核部至边部先升高再降低的趋势(图3中f、p~x),而石榴石的Ca含量主要受压力影响<sup>[44]</sup>。因此,推测石榴石中重稀土及Y元素的分布也主要受压力控制,这与石榴石中稀土元素的分配系数主要受压力影响的认识相一致<sup>[48]</sup>。

### 4.3 弓长岭石榴石LA-ICP-MS面扫描结果对富铁矿成因的指示意义

目前对于弓长岭铁矿床二矿区磁铁矿富矿石成因主要有三种不同观点:①原始沉积形成;②原始沉积的菱铁矿在变质作用过程中分解,形成含石墨的磁铁矿富矿石;③磁铁石英岩贫矿(BIF)经后期热液改造形成富矿石,但关于热液的性质存在其为混合岩化热液和变质热液两种不同认识<sup>[14-18]</sup>。野外地质观察表明,弓长岭二矿区断裂构造发育,富矿石及其蚀变围岩的分布明显受断裂构造控制,且围岩蚀变规模与富矿石规模呈正相关关系,表明磁铁矿富矿石及蚀变围岩的形成均与热液关系密切<sup>[30]</sup>。

前人对弓长岭二矿区铁矿床的定年结果显示,弓长岭贫铁矿石(BIF)形成于晚太古代末期(2.53~2.55Ga)<sup>[22,49-50]</sup>,磁铁矿富矿石形成于早元古代晚期(约1.85Ga)<sup>[16,51]</sup>,混合花岗岩形成于晚太古代—早元古代(约2.48Ga)<sup>[18,52]</sup>,而蚀变围岩中石榴石的Sm-Nd同位素定年显示其形成于早元古代晚期(约1.8~1.9Ga)<sup>[18]</sup>。可见,磁铁矿富矿石的形成时代与石榴石限定的变质作用时代在误差范围内一致,表明富铁矿的形成与变质热液关系密切。因此,蚀变围岩中石榴石的成因研究对探讨磁铁矿富矿石的

形成过程具有重要意义。石榴石LA-ICP-MS面扫描结果指示,磁铁矿富矿石的形成受单期次变质热液影响,变质热液流体的P-T-fO<sub>2</sub>不断变化,其温度持续升高,压力先增大再减小,氧逸度先降低再升高。

在早元古代晚期(2.0~1.88Ga),狼林地块和龙岗地块碰撞形成胶—辽—吉造山带<sup>[53-54]</sup>,而鞍本地区处在胶—辽—吉带。如前所述,弓长岭富矿体蚀变围岩中石榴石Mg和Mn的环带特征均指示其形成于大陆碰撞造山带的进变质作用过程中。因此结合前人研究推测,鞍本地区弓长岭矿区BIF(贫铁矿)在早元古代晚期经历大陆碰撞造山的进变质作用,在该过程中形成的变质热液沿断层运移,导致断层两侧的贫铁矿和围岩被改造,其中贫铁矿石发生去硅存铁作用,形成富铁矿石,而迁出的硅质交代围岩使其发生镁铁闪石化、石榴石化、绿泥石化等,从而形成与富铁矿石密切相关的蚀变围岩<sup>[30]</sup>。

## 5 结论

利用长安大学成矿作用及其动力学实验室Agilent 7700X等离子体质谱仪与 Analyte Excite 193nm 激光剥蚀系统联机,在激光频率为10Hz、激光束斑为150μm、扫描速度为150μm/s的条件下,对弓长岭蚀变围岩中厘米级石榴石(约1.5cm×1.5cm)开展LA-ICP-MS面扫描分析。分析结果显示弓长岭二矿区厘米级石榴石完整地保留了主量和微量元素的生长环带,从石榴石核部到边部,Mg含量逐渐升高,Mn含量逐渐降低,Ca含量先升高后降低,指示其形成温度逐渐升高,而压力则先升高再降低,具有进变质作用过程中形成的生长环带特征。此外,石榴石 $\delta\text{Eu}$ 值变化规律指示变质热液流体的氧逸度先降低再升高;重稀土元素和Y元素与Ca元素一致的环带特征表明其分布主要受压力控制。结合前人研究成果推测,弓长岭富铁矿及其蚀变围岩形成于胶—辽—吉带大陆俯冲碰撞造山过程中的进变质作用阶段,该阶段产生的变质热液流体沿断裂运移并对附近贫铁矿进行改造,发生去硅存铁作用,最终形成磁铁矿富矿石。

本研究工作通过对弓长岭蚀变围岩中石榴石LA-ICP-MS的面扫描分析,发现弓长岭厘米级石榴石具有连续型环带特征,保留了主量和微量元素的生长环带,为精细刻画石榴石及富铁矿形成过程的P-T-fO<sub>2</sub>变化提供了有利手段;而次厘米级石榴石由于受到元素扩散的影响而大部分元素趋于均一化分布,仅少量元素显示突变型环带特征,无法为反演流体

演化过程提供有利信息。然而,对于弓长岭富铁矿成矿环境变化的具体时间以及成矿阶段的持续时间缺乏有效限定,后续可以选择合适的厘米级石榴石,

在LA-ICP-MS面扫描的基础上,分别对石榴石核部-幔部-边部开展原位定年工作,以此限定成矿阶段的具体时限。

## LA-ICP-MS Mapping and Element Distribution Characteristics of Garnet from the Altered Wall-rock of the Gongchangling Iron Deposit in Liaoning Province

HE Xuke<sup>1</sup>, LUAN Yan<sup>1,2,3\*</sup>, SUN Xiaohui<sup>1,2,3</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>, NIU Aobin<sup>1</sup>, GAO Longqiang<sup>1</sup>

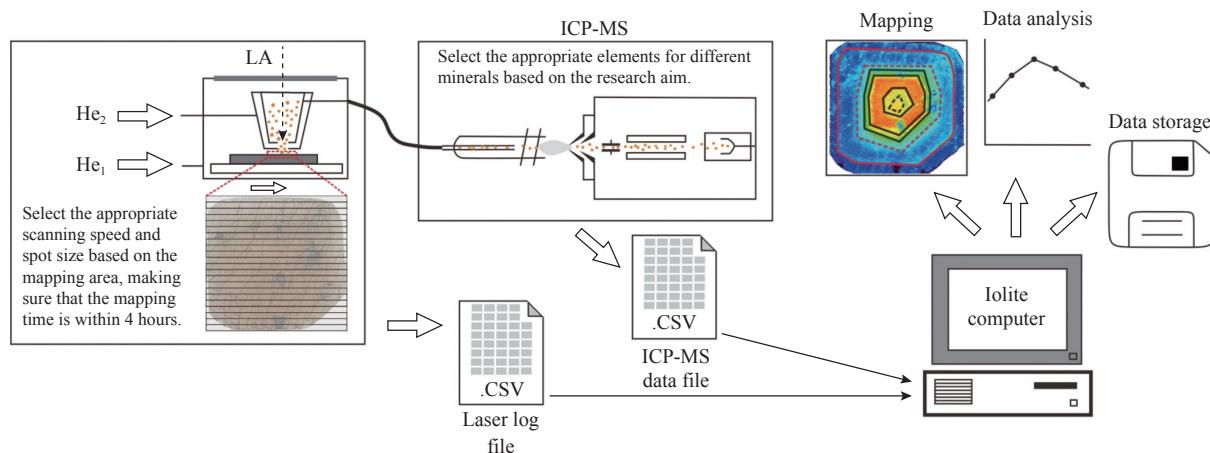
(1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Western China's Mineral Resources and Geological Engineering, Ministry of Education, Xi'an 710054, China;

3. Xi'an Key Laboratory for Mineralization and Efficient Utilization of Critical Metals, Xi'an 710054, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) LA-ICP-MS mapping can reveal geochemical details that are generally neglected by single spot analysis and can accurately define the boundaries of the abrupt element zonation.
- (2) Centimeter-scale garnets from the Gongchangling are more likely to retain the original compositional zonation, which provides reliable evidence for the inversion of the fluid evolution process.
- (3) LA-ICP-MS mapping suggested that the Gongchangling garnet was formed during the prograde metamorphism, and the magnetite-rich ore was the product of reformed BIF by metamorphic hydrothermal fluid.



### ABSTRACT

**BACKGROUND:** With the advantage of high spatial resolution, low detection limit, and multi-element surface analysis, the mapping technique of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) provides a new method for mineralogy research, which can display the element distribution characteristics in minerals, and constrain the evolution process of the ore-genesis fluid and ore genesis.

The wall-rocks of magnetite-rich ore from the No.2 mining area of the Gongchangling iron deposit suffered obvious alteration, and the scale of magnetite-rich ore is roughly proportional to intensity of alteration. However,

regarding the hydrothermal nature, it is argued for metamorphic or magmatic hydrothermal fluid. The garnet widely occurs in the altered wall-rock, which is closely related to the genesis of the magnetite-rich ore. Thus, by LA-ICP-MS mapping of garnet in the altered wall-rock of Gongchangling magnetite-rich ore, the element composition and distribution characteristics can be used to constrain the evolution process of hydrothermal fluid and the genesis of the magnetite-rich ore.

**OBJECTIVES:** To study the composition and distribution characteristics of major and trace elements in garnet by LA-ICP-MS mapping, and to constrain the evolution process of the ore-forming fluid and the genesis of magnetite-rich ore.

**METHODS:** The LA-ICP-MS mapping technique was applied to garnets from the Gongchangling No.2 mining area by simultaneously using Agilent 7700X inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and Analyte Excite 193nm laser ablation system at the laboratory of mineralization and dynamics in Chang'an University, with laser frequencies of 10-20Hz, laser ablation spot sizes of 20-150 $\mu\text{m}$  square, laser ablation speeds of 20-150 $\mu\text{m}/\text{s}$  and laser ablation energy of 5.9J/cm<sup>2</sup>, within 4 hours. Fifty-one elements (from <sup>7</sup>Li to <sup>238</sup>U) were chosen for ICP-MS analysis and the dwell time of each element was 6ms. This method adopted an external standard (NIST610) as the calibration standard without an internal standard. The result was semi-quantitative and the color brightness was used to represent the elemental content. The Iolite software can be used to generate multi-elemental pictures and elemental ratio mappings, to facilitate data analysis and interpretation for geologists.

**RESULTS:** (1) LA-ICP-MS mapping indicates that the Si, Al, Fe, La, Ce, Pr and Nd compositions of the centimeter-scale garnet (Grt-1, particle size of 1.5cm×1.5cm) from the altered wall-rock are homogeneous, while the Mg, Mn, Ca, Li, Sc, V, heavy rare earth elements (HREEs) and Y retain the original compositional zonation. Most elements in the smaller garnet (Grt-2, particle size of 0.6cm×0.7cm) are mainly homogenized without zonation.

(2) The two garnets from the altered wall-rock of the Gongchangling iron deposit show different elemental distribution. The centimeter-scale garnets (Grt-1) are more likely to retain the original compositional zonation when the metamorphic temperature is below 600°C. The results of LA-ICP-MS mapping of the centimeter-scale garnet (Grt-1) reveal the element correlations, to better understand the geochemical process in minerals.

(3) The Mg content gradually increases and Mn content gradually decreases from the core to the rim of the garnet, indicating that the formation of the Gongchangling garnet is controlled by equilibrium growth and the formation temperature of the garnet gradually increases from the core to the rim. The Ca content of the garnet increases firstly and then decreases from the core to the rim, indicating that the pressure increases firstly and then decreases, which is consistent with the garnet formed during prograde metamorphism. The  $\delta\text{Eu}$  anomalies of the garnet decreases firstly and then increases from the core to the rim, indicating that the oxygen fugacity of the metamorphic hydrothermal fluid decreases firstly and then increases. Since the characteristics of HREEs and Y in garnet are consistent with the characteristics of Ca, it is inferred that the distribution of the HREEs and Y is also mainly controlled by pressure.

**CONCLUSIONS:** The centimeter-scale garnet from the Gongchangling altered wall-rock retains the original compositional zonation, and the LA-ICP-MS elemental mapping of the centimeter-scale garnet can be completed within 4 hours. The element distribution in the garnet indicates that the temperature gradually increases, the pressure increases firstly and then decreases, and the oxygen fugacity decreases firstly and then increases in the evolution process of the metamorphic hydrothermal fluid. Thus, it is inferred that the garnet in the altered wall-rock of the

Gongchangling magnetite-rich ore was formed in the stage of prograde metamorphism associated with the Jiao—Liao—Ji Belt, and the magnetite-rich ore was derived from the reformation of BIF (low-grade iron ore) by metamorphic hydrothermal fluid.

**KEY WORDS:** garnet; LA-ICP-MS; mapping; distribution of metal elements and rare earth elements; magnetite-rich ore; Gongchangling

## 参考文献

- [1] Miguel G, Charles K, Lawrence D M, 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.
- [2] 栾燕, 何克, 谭细娟. LA-ICP-MS标准锆石原位微区U-Pb定年及微量元素的分析测定[J]. *地质通报*, 2019, 38(7): 1206–1218.  
Luan Y, He K, Tan X J. *In situ* U-Pb dating and trace element determination of standard zircons by LA-ICP-MS[J]. *Geological Bulletin of China*, 2019, 38(7): 1206–1218.
- [3] 栾燕, 孙晓辉, 刘民武, 等. 磁铁矿LA-ICP-MS原位微量元素分析方法研究[J]. *地质科技通报*, 2021, 40(2): 167–175.  
Luan Y, Sun X H, Liu M W, et al. Analysis method for *in-situ* trace element determination of magnetite by LA-ICP-MS[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2021, 40(2): 167–175.
- [4] 涂家润, 卢宜冠, 孙凯, 等. 应用微束分析技术研究铜钴矿床中钴的赋存状态[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 226–238.  
Tu J R, Lu Y G, Sun K, et al. Application of microbeam analytical technology to study the occurrence of cobalt from copper-cobalt deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 226–238.
- [5] 胡靓, 张德贤, 娄威, 等. 含膏盐建造铁矿床中磁铁矿LA-ICP-MS微量元素测定与地球化学特征研究[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 564–574.  
Hu L, Zhang D X, Lou W, et al. *In situ* LA-ICP-MS determination of trace elements in magnetite from a gypsum-salt bearing iron deposit and geochemical characteristics[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 564–574.
- [6] 汪方跃, 葛粲, 宁思远, 等. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. *岩石学报*, 2017, 33(11): 3422–3436.  
Wang F Y, Ge C, Ning S Y, et al. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(11): 3422–3436.
- [7] Raimondo T, Payne J, Wade B, et al. Trace element mapping by LA-ICP-MS: Assessing geochemical mobility in garnet[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172: 17.
- [8] 员媛娇, 范成龙, 吕喜平, 等. 电子探针和LA-ICP-MS技术研究内蒙古浩尧尔忽洞金矿床毒砂矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 211–225.  
Yuan Y J, Fan C L, Lyu X P, et al. Application of EPMA and LA-ICP-MS to study mineralogy of arsenopyrite from the Haoyaerhudong gold deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 211–225.
- [9] Ubide T, Mckenna C A, Chew D M, et al. High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories[J]. *Chemical Geology*, 2015, 409: 157–168.
- [10] Godet A, Raimondo T, Guilmette C. Atoll garnet: Insights from LA-ICP-MS trace element mapping[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2022, 177: 57.
- [11] Li D F, Fu Y, Sun X M, et al. LA-ICP-MS trace element mapping: Element mobility of hydrothermal magnetite from the giant Beiya Fe-Au skarn deposit, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 92: 463–474.
- [12] Warren T, Steffen H, Torsten V. Oxygen isotope compositions of iron oxides from high-grade BIF-hosted iron ore deposits of the central Hamersley Province, Western Australia: Constraints on the evolution of hydrothermal fluids[J]. *Economic Geology*, 2009, 104(7): 1019–1035.
- [13] Lascelles D F. Banded iron formation to high-grade iron ore: A critical review of supergene enrichment models[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2012, 59(8): 1105–1125.
- [14] 刘军, 靳淑韵. 辽宁弓长岭铁矿磁铁富矿的成因研究[J]. *现代地质*, 2010, 24(1): 80–88.  
Liu J, Jin S Y. Genesis study of magnetite-rich ore in Gongchangling iron deposit, Liaoning[J]. *Geoscience*, 2010, 24(1): 80–88.
- [15] 王恩德, 夏建明, 赵纯福, 等. 弓长岭铁矿床磁铁富矿

- 形成机制探讨[J]. *地质学报*, 2012, 86(11): 1761–1772.
- Wang E D, Xia J M, Zhao C F, et al. Forming mechanism of high-grade magnetite bodies in Gongchangling, Liaoning Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(11): 1761–1772.
- [16] 李厚民, 刘明军, 李立兴, 等. 弓长岭铁矿二矿区蚀变岩中锆石SHRIMP U-Pb年龄及地质意义[J]. 岩石学报, 2014, 30(5): 1205–1217.
- Li H M, Liu M J, Li L X, et al. SHRIMP U-Pb geochronology of zircons from the garnet-rich altered rocks in the mining area II of the Gongchangling iron deposit: Constraints on the ages of the high-grade iron deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(5): 1205–1217.
- [17] Li H M, Yang X Q, Li L X, et al. Desilicification and iron activation-reprecipitation in the high-grade magnetite ores in BIFs of the Anshan—Benxi area, China: Evidence from geology, geochemistry and stable isotopic characteristics[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 113: 998–1016.
- [18] Sun X H, Tang H S, Luan Y, et al. Geochronological constraints on the genesis of high-grade iron ore in the Gongchangling BIFs from the Anshan—Benxi area, North China Craton[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 122: 103504.
- [19] 翟明国, Sills J D, Windley B F. 鞍本地区鞍山群变质矿物及变质作用[J]. 岩石矿物学杂志, 1990, 9(2): 148–158.
- Zhai M G, Sills J D, Windley B F. Metamorphic minerals and metamorphism of Anshan Group in Anshan—Benxi area, Liaoning[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1990, 9(2): 148–158.
- [20] 刘明军, 李厚民, 李立兴, 等. 辽宁弓长岭铁矿床二矿区类矽卡岩的岩石矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 1067–1076.
- Liu M J, Li H M, Li L X, et al. Petrological and mineralogical characteristics of the skarnoid in No. 2 mining area of the Gongchangling iron deposit, Liaoning, China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 1067–1076.
- [21] Sun X H, Zhu X Q, Tang H S, et al. The Gongchangling BIFs from the Anshan—Benxi area, NE China: Petrological-geochemical characteristics and genesis of high-grade iron ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 60: 112–125.
- [22] 万渝生, 董春艳, 颜顽强, 等. 华北克拉通早前寒武纪条带状铁建造形成时代——SHRIMP锆石U-Pb定年[J]. *地质学报*, 2012, 86(9): 1447–1478.
- Wan Y S, Dong C Y, Xie H Q, et al. Formation ages of early Precambrian BIFs in the North China Craton: SHRIMP zircon U-Pb dating[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(9): 1447–1478.
- [23] 张连昌, 翟明国, 万渝生, 等. 华北克拉通前寒武纪BIF铁矿研究: 进展与问题[J]. 岩石学报, 2012, 28(11): 3431–3445.
- Zhang L C, Zhai M G, Wan Y S, et al. Study of the Precambrian BIF-iron deposits in the North China Craton: Progresses and questions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(11): 3431–3445.
- [24] 赵国春. 华北克拉通基底主要构造单元变质作用演化及其若干问题讨论[J]. 岩石学报, 2009, 25(8): 1772–1792.
- Zhao G C. Metamorphic evolution of major tectonic units in the basement of the North China Craton: Key issues and dicussion[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(8): 1772–1792.
- [25] 杨崇辉, 杜利林, 宋会侠, 等. 华北克拉通古元古代地层划分与对比[J]. 岩石学报, 2018, 34(4): 1019–1057.
- Yang C H, Du L L, Song H X, et al. Stratigraphic division and correlation of the Pleoproterozoic strata in the North China Craton: A review[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 34(4): 1019–1057.
- [26] 侯可军. 辽宁鞍山—本溪地区条带状硅铁建造的形成与地球早期大气和硫循环[D]. 北京: 中国地质科学院, 2007: 15–20.
- Hou K J. The genesis of the BIFs in Anshan—Benxi area, the Archean atmosphere and sulfur cycle[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2007: 15–20.
- [27] 周世泰. 鞍山—本溪地区条带状铁矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 220–226.
- Zhou S T. Geology of banded iron ore in Anshan—Benxi area[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994: 220–226.
- [28] 万渝生. 辽宁弓长岭含铁岩系的形成与演化[D]. 北京: 中国地质科学院, 1992: 61–62.
- Wan Y S. Formation and evolution of the iron-bearing rock series of Gongchangling area, Liaoning Province [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1992: 61–62.
- [29] Dong C Y, Wan Y S, Xie H Q, et al. The Mesoarchean Tiejiashan—Gongchangling potassic granite in the Anshan—Benxi area, North China Craton: Origin by recycling of Paleo- to Eoarchean crust from U-Pb-Nd-Hf-O isotopic studies[J]. *Lithos*, 2017, 290–291: 116–135.
- [30] 朱凯, 刘正宏, 徐仲元, 等. 弓长岭铁矿蚀变岩及富矿成因[J]. *地学前缘*, 2016, 23(5): 235–251.

- Zhu K, Liu Z H, Xu Z Y, et al. Genesis of altered rocks and high-grade iron ore in Gongchangling iron deposit[J]. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(5): 235–251.
- [31] 沈其韩, 宋会侠. 华北克拉通条带状铁建造中富铁矿成因类型的研究进展、远景和存在的科学问题[J]. 岩石学报, 2015, 31(10): 2795–2815.
- Shen Q H, Song H X. Progress, prospecting and key scientific problems in origin researches of high-grade iron ore of the banded iron formation (BIF) in the North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(10): 2795–2815.
- [32] 刘大为, 王铭晗, 刘素巧, 等. 辽宁弓长岭铁矿二矿区条带状铁建造地球化学特征及成因探讨[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2017, 47(3): 694–705.
- Liu D W, Wang M H, Liu S Q, et al. Geochemical characteristics and genesis of band iron formation in No. 2 mining area of Gongchangling iron deposit, Liaoning Province[J]. *Journal of Jinlin University (Earth Science Edition)*, 2017, 47(3): 694–705.
- [33] Sassi R, Harte B, Carswell D A, et al. Trace element distribution in Central Dabie eclogites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 139(3): 298–315.
- Caddick M J, Kohn M J. Garnet: Witness to the evolution of destructive plate boundaries[J]. *Elements*, 2013, 9(6): 427–432.
- [35] Ague J J, Carlson W D. Metamorphism as garnet sees it: The kinetics of nucleation and growth, equilibration, and diffusional relaxation[J]. *Elements*, 2013, 9(6): 439–445.
- [36] 邹屹, 陈俊行, 吴桂林, 等. 变质地质学中的扩散: 原理、前沿应用和问题[J]. *岩石学报*, 2022, 38(10): 2949–2970.
- Zou Y, Chen J X, Wu J L, et al. Diffusion in metamorphic geology: Principles, applications, and problems[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(10): 2949–2970.
- [37] Ganguly J. Cation diffusion kinetics in aluminosilicate garnets and geological applications[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, 72(1): 559–601.
- Caddick M J, Konopásek J, Thompson A B. Preservation of garnet growth zoning and the duration of prograde metamorphism[J]. *Journal of Petrology*, 2010, 51(11): 2327–2347.
- [39] Chernoff C B, Carlson W D. Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth[J]. *Geology (Boulder)*, 1999, 27(6): 555–558.
- [40] Frank S S, Matthew J K. Trace element zoning in garnet as a monitor of crustal melting[J]. *Geology*, 1996, 24(12): 1099–1102.
- [41] 陈能松, 孙敏, 杨勇, 等. 变质石榴石的成分环带与变质过程[J]. 地学前缘, 2003, 10(3): 315–320.
- Chen N S, Sun M, Yang Y, et al. Major- and trace-element zoning in metamorphic garnets and their metamorphic process implications[J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(3): 315–320.
- [42] 王娟, 张妍, 宋传中, 等. 石榴石钇(Y)元素电子探针分析及应用——以佛子岭石榴云母片岩为例[J]. *岩石学报*, 2022, 38(3): 619–638.
- Wang J, Zhang Y, Song C Z, et al. Analysis and application of yttrium element in garnet by electron microprobe analyzer: A case study of garnet-mica schist from Foziling Group[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2022, 38(3): 619–638.
- [43] Lanzirotti A. Yttrium zoning in metamorphic garnets[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(19): 4105–4110.
- Frost B R, Tracy R J. *P-T* paths from zoned garnets; some minimum criteria[J]. *American Journal of Science*, 1991, 291(10): 917–939.
- [45] 陈丹玲, 孙勇, 刘良, 等. 柴北缘鱼卡河榴辉岩的变质演化——石榴石成分环带及矿物反应结构的证据[J]. *岩石学报*, 2005, 21(4): 1039–1048.
- Chen D L, Sun Y, Liu L, et al. Metamorphic evolution of the Yuka eclogite in the North Qaidam, NW China: Evidences from the compositional zonation of garnet and reaction texture in the rock[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(4): 1039–1048.
- [46] 陈鑫, 郑有业, 许荣科, 等. 柴北缘超高压变质带折返过程对金红石成矿的制约: 来自鱼卡和铁石观西地区石榴石成分环带的证据[J]. *地球科学与环境学报*, 2016, 38(2): 143–159.
- Chen X, Zheng Y Y, Xu R K, et al. Exhumation processes of UHP metamorphic belt in the Northern Qaidam and their constrains to rutile mineralization: Evidences from compositional zoning of garnets in Yuqia and West Tieshiguan area[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2016, 38(2): 143–159.
- [47] 陈意, 苏斌, 郭顺. 大别—苏鲁造山带橄榄岩: 进展和问题[J]. *中国科学: 地球科学*, 2015, 55(9): 1679–1699.
- Chen Y, Su B, Guo S. The Dabie—Sulu orogenic peridotites: Progress and key issues[J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 55(9): 1679–1699.
- [48] 刘丛强, 解广轰, 增田彰正, 等. 压力对稀土元素分配系数相对变化的影响——以宽甸、汉诺坝玄武岩中巨晶矿物为例[J]. *地球化学*, 1992(1): 19–33.
- Liu C Q, Xie G H, Masuda A, et al. Effect of pressure on

- the peak position in the REE partition pattern: Evidence from megacryst minerals in Kuandian and Hannuoba basalts[J]. *Geochimica*, 1992(1): 19–33.
- [49] Han C M, Xiao W J, Su B X, et al. Formation age and genesis of the Gongchangling Neoarchean banded iron deposit in Eastern Liaoning Province: Constraints from geochemistry and SHRIMP zircon U-Pb dating[J]. *Precambrian Research*, 2014, 254: 306–322.
- [50] Li L X, Li H M, Liu M J, et al. Timing of deposition and tectonothermal events of banded iron formations in the Anshan—Benxi area, Liaoning Province, China: Evidence from SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the wall rocks[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 129: 276–293.
- [51] Li L X, Zi J W, Li H M, et al. High-grade magnetite mineralization at 1.86Ga in Neoarchean banded iron formations, Gongchangling, China: *In situ* U-Pb geochronology of metamorphic-hydrothermal zircon and monazite[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(6): 1159–1175.
- [52] Wan Y S, Dong C Y, Liu D Y, et al. Zircon ages and geochemistry of late Neoarchean syenogranites in the North China Craton: A review[J]. *Precambrian Research*, 2012, 222-223: 265–289.
- [53] Hu G Y, Li Y H, Fan C F, et al. *In situ* LA-MC-ICP-MS boron isotope and zircon U-Pb age determinations of Paleoproterozoic borate deposits in Liaoning Province, Northeastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65(4): 1127–1141.
- [54] Liu J, Zhang J, Liu Z H, et al. Late Paleoproterozoic crustal thickening of the Jiao—Liao—Ji belt, North China Craton: Insights from ca.1.95-1.88Ga syn-collisional adakitic granites[J]. *Precambrian Research*, 2021, 355: 106120.