

LA-ICP-MS 石榴子石 U-Pb 定年方法在异剥钙榴岩和矽卡岩年代学研究中的应用

王森^{1, 2, 3)}, 张拴宏^{1, 2, 3)}, 蔡梦颖⁴⁾, 申佳奇⁴⁾, 张琪琪^{1, 2, 3)}, 杨静^{1, 2, 3)}

1)中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081;

2)自然资源部古地磁与古构造重建重点实验室, 北京 100081;

3)中国地质调查局极地地学研究中心, 北京 100081;

4)中国地质大学(北京), 北京 100083

摘要: 本文利用 Coherent GeoLas HD 型 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7900 型四极杆电感耦合等离子体质谱仪, 建立了 LA-ICP-MS 石榴子石 U-Pb 定年方法。利用该方法, 对采自冀北地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩和闽西南马坑式铁矿含矿石榴子石矽卡岩这两种岩石中的石榴子石开展 U-Pb 定年研究。在冀北地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩中, 获得石榴子石下交点年龄为(387.6 ± 5.4) Ma (D496-1, MSWD=1.1, N=30) 和 (409.3 ± 7.8) Ma (D493-1, MSWD=2.0, N=60), 在马坑铁矿石榴子石矽卡岩中, 获得石榴子石下交点年龄为(128.6 ± 2.1) Ma (ZK7921-b24, MSWD=2.0, N=60) 和 (128.7 ± 3.2) Ma (ZK7922-b1, 用锆石 91500 校正, MSWD=1.8, N=42); 在潘田铁矿的石榴子石矽卡岩中, 获得石榴子石的下交点年龄为(128.7 ± 1.7) Ma (PT-b1, MSWD=1.7, N=30) 和 (132.1 ± 1.3) Ma (PT-b1 样品, 用锆石 91500 校正, MSWD=1.6, N=30)(除了指明使用锆石标样 91500 校正石榴子石未知样品外, 其他皆用石榴子石标样 Willsboro 校正石榴子石未知样品的 U/Pb 分馏)。以上结果与 Sm-Nd 等时线年龄及前人报道的锆石 U-Pb 年龄在误差范围内一致。对马坑式铁矿石榴子石矽卡岩 U-Pb 定年结果表明, 利用石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 作为外标样校正同一样品中石榴子石 U/Pb 同位素分馏, 获得的下交点年龄一致, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值也一致, 说明石榴子石与锆石之间的基体效应较小, 在缺乏石榴子石标样时, 可用锆石标样 91500 代替。在上述研究基础上分析了石榴子石 U-Pb 定年方法在矽卡岩型矿床成矿时代研究及异剥钙榴岩年代学研究中的应用潜力, 认为石榴子石 U-Pb 定年方法在矽卡岩型矿床及异剥钙榴岩年代学研究中具有巨大的应用推广前景, 具有重要的理论指导和实际应用意义。

关键词: 石榴子石; 锆石; U-Pb 定年; LA-ICP-MS; 异剥钙榴岩; 矽卡岩

中图分类号: P597 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2023.091501

Application of LA-ICP-MS Garnet U-Pb Dating Method on the Geochronological Study of Rodingite and Skarn

WANG Sen^{1, 2, 3)}, ZHANG Shuanhong^{1, 2, 3)}, CAI Mengying⁴⁾, SHEN Jiaqi⁴⁾,
ZHANG Qiqi^{1, 2, 3)}, YANG Jing^{1, 2, 3)}

1) Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081;

2) Key Laboratory of Paleomagnetism and Tectonic Reconstruction, Ministry of Natural Resources, Beijing 100081;

3) Research Center of Polar Geosciences, China Geological Survey, Beijing 100081;

4) China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

Abstract: Using the recently introduced GeoLas HD type 193nm ArF excimer laser ablation system and the Ag-

本文由国家自然科学基金项目(编号: U2244213; 41920104004)和中国地质科学院地质力学研究所所长基金项目(编号: DZLXJK202307)联合资助。

收稿日期: 2023-06-08; 改回日期: 2023-09-12; 网络首发日期: 2023-09-20。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 王森, 男, 1986 年生。博士, 副研究员。主要从事基础地质及同位素年代学研究。E-mail: wangsen_cug@163.com。

ilent 7900 type quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer, we successfully established the method of in-situ garnet U-Pb analytical method by LA-ICP-MS. A U-Pb dating work was carried out on the rodingite rocks from the Late Paleozoic mafic-ultramafic mélange in the northern Hebei Province and the ore-bearing skarn from Makeng iron deposit in southwestern Fujian. It yielded lower intersection ages of (387.6 ± 5.4) Ma (D496-1, MSWD=1.1, N=30) and (409.3 ± 7.8) Ma (D493-1, MSWD=2.0, N=60) for 2 rodingite samples, and (128.6 ± 2.1) Ma (ZK7921-b24, MSWD=2.0, N=60) and (128.7 ± 3.2) Ma (ZK7922-b1, calibration with zircon 91500, MSWD=1.8, N=42) for 2 skarn samples from Makeng deposit. It yielded lower intersection ages of (128.7 ± 1.7) Ma (PT-b1, MSWD=1.7, N=30) and (132.1 ± 1.3) Ma (PT-b1, calibration with zircon 91500, MSWD=1.6, N=30) for a skarn sample from Pantian deposit (except for samples with instructions of calibration with zircon 91500, other samples are calibrated with garnet Willsboro). The garnet U-Pb ages above were consistent with the Sm-Nd isochron ages and previous zircon U-Pb ages within the allowable error range. Garnet U-Pb ages of the skarn samples collected from the Makeng-type deposit showed that the lower intersection and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages were consistent using the garnet Willsboro and zircon 91500 as standard samples respectively, which suggested that the matrix effect is small between zircon and garnet minerals. In case of an absence of the standard garnet sample in the laboratory, the zircon 91500 can be used instead. Based on the above research and understanding, an analysis on the application potential of the garnet U-Pb dating method in the geochronological study on skarn-type deposits and rodingite rocks was done. It is considered that the garnet U-Pb dating method has great application and promotion prospects in the chronology study of skarn-type deposits and rodingite rocks, and it is of great importance on the theoretical guidance and practical application.

Key words: garnet; zircon; U-Pb dating; LA-ICP-MS; rodingite; skarn

石榴子石作为一种常见的造岩矿物，广泛分布于变质岩、侵入岩及火山岩中，因其具有一定的铀含量和较高的封闭温度(> 850 °C)而成为一种潜在的 U-Pb 定年矿物(Mezger et al., 1989; Chen et al., 2016; Seman et al., 2017)，对石榴子石开展的 U-Pb 同位素定年可以精确限定变质和岩浆活动的时限(Mezger et al., 1989; Barrie et al., 1990)。然而，自然界中石榴子石通常具有较低的 U 含量和普通 Pb 含量高的特点，并存在含 U 矿物包裹体，如晶质铀矿、锆石、独居石等(Dewolf et al., 1996; Lima et al., 2012)，从而导致石榴子石原位 U-Pb 定年研究相对滞后，未获得广泛应用。近几年来，随着测试仪器的更新换代和测试技术的不断提升，石榴子石 U-Pb 定年已经被逐渐应用并取得了一定的效果，前人在矽卡岩型矿床成矿时代研究中发现富铁的钙铁铝榴石可以获得精确的 U-Pb 同位素年龄(Deng et al., 2017; Seman et al., 2017; Li et al., 2018; Millonig et al., 2020; Tang et al., 2021)，为确定矽卡岩矿床的形成时代及矿床成因提供了新的证据。本文在对矽卡岩矿床中钙铁榴石 LA-ICP-MS U-Pb 定年研究基础上，尝试开展了异剥钙榴岩石榴子石 U-Pb 定年，获得了满意的年龄。同时为了验证结果的准确性，开展了石榴子石-角闪石-全岩 Sm-Nd 定年实验，获得的等时线年龄与 U-Pb 年龄在误差范围内一致。本文分别利用石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 作为外标来校正未知石榴子石样品 U/Pb 同位素分馏，开展石榴子石 U-Pb 定年方法试验，探索锆石标样 91500 在石榴子石 U-Pb 定年中的应用效果。

研究成果在一定程度上促进了 U-Pb 定年新方法在基础地质学及矿床学研究中的应用与推广，具有重要的理论和实际意义。

1 样品信息

本次进行的 LA-ICP-MS 石榴子石 U-Pb 定年研究，选取冀北地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩和闽西南地区马坑铁矿中石榴子石矽卡岩为研究对象。其中 2 件异剥钙榴岩分别采自二道沟东侧(D493-1)和下哈叭沁东侧(D496-1)，3 件石榴子石矽卡岩样品采自闽西南马坑铁矿(ZK7921-b24 和 ZK7922-b1)及潘田铁矿(PT-b1)。

此外还对冀北地区异剥钙榴岩样品选取单矿物和全岩开展 Sm-Nd 等时线定年，以佐证石榴子石 U-Pb 定年结果的准确性。每件样品包含角闪石(如 D493-1-Hb)、石榴子石(如 D493-1-Gr)和全岩样品(如 D493-1)各 1 件。

2 实验方法

2.1 U-Pb 同位素测试

石榴子石 U-Pb 同位素测试在中国地质科学院地质力学研究所古地磁与古构造重建自然资源部重点实验室激光剥蚀-电感耦合等离子实验单元完成。使用的质谱仪为安捷伦科技公司生产的四极杆电感耦合等离子质谱，型号为 Agilent 7900。激光剥蚀系统为美国相干(Coherent)公司 GeoLas HD ArF 型 193 nm 准分子激光器。仪器具体参数详见文献王森等(2022)。实验前将野外采集的样品进行前期处理，

主要有两种途径：一种是将分选出的石榴子石单矿物制成环氧树脂靶，另一种是将含石榴子石的原岩样品制成光片或探针片，各自在显微镜下观察后选取合适的部位进行测试。本研究采用后一种方式，即对制成的探针片进行 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 同位素测试。样品待测点选取时，要避开包裹体及裂隙等，以避免测点位置普通铅高、U-Pb 体系不封闭等问题。

石榴子石 U-Pb 定年实验采用点剥蚀方式，以石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 为外标，以石榴子石标样 Mali 和锆石标样 Plešovice 为监控标样校正未知样品 U/Pb 分馏，其中使用较多的石榴子石标样 Willsboro 产自美国 Adirondack Highlands 州的 Willsboro 硅灰石矿床，U 含量为 1.0×10^{-6} ，Th 含量为 0.8×10^{-6} ，Pb 含量为 0.3×10^{-6} ，推荐年龄为 $(1\ 022 \pm 16)$ Ma，标样详细信息见文献(Wiedenbeck et al., 1995; Seman et al., 2017)。实验过程中，每测试 6 个未知样品点，测试 2 个标样点和 1 个监控样点，并且保证每个实验批次的开头和结尾均有 2 个标样点控制。样品采集时间设定为 50 s，采集前后的背景采集和管路吹扫时间均为 25 s。激光器所采用的束斑直径主要为 90 μm ，仅在测试样品 ZK7922-b1 时尝试了 44 μm 的束斑直径，剥蚀过程中采用 He 气作载气、Ar 气为补偿气以调节仪器灵敏度，两者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。测试过程中，在每个实验批次首尾分别加测两组标样(NIST SRM 610 和 NIST SRM 612)对仪器的质量歧视和漂移进行校正(王岚等, 2012; 刘勇胜等, 2013)。实验参数见表 1。

U-Pb 同位素原始数据处理使用程序 ICPMSDataCal 10.9(Liu et al., 2010)处理，U-Pb 谐和图绘制及加权平均计算使用程序 Isoplot 3.0(Ludwig, 2003)完成。U-Pb 同位素比值、年龄的误差均为 1σ ，年龄加权平均值的误差是 2σ 。

2.2 Sm-Nd 同位素测试

为了检验获得的石榴子石 U-Pb 年龄的可靠性，对异剥钙榴岩样品(D496-1 和 D493-1)进行了石榴

子石-角闪石-全岩 Sm-Nd 等时线定年。样品测试在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室完成，采用的仪器为 Finnigan MAT 262 型固体同位素质谱仪，详细参数及分析流程详见文献 Chen et al.(2002)。 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值的标准偏差为 2σ ，拟合等时线的计算及绘图使用程序 Isoplot 3.0 (Ludwig, 2003)完成。

3 测试结果

3.1 冀北地区异剥钙榴岩

(1)石榴子石 U-Pb 年龄

本次研究对冀北地区异剥钙榴岩样品 D496-1 和 D493-1 中的石榴子石分别选取了 30 和 60 个测点开展 U-Pb 同位素测试，用石榴子石标样 Willsboro 为外标，束斑直径为 90 μm ，测试结果如附表 1 所示，每个样品的 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值及对应的年龄值相对集中。在 U-Pb 谐和图(图 1a, c)中，两个石榴子石样品的数据投影点集中于谐和线及其附近，获得的下交点年龄是 (387.6 ± 5.4) Ma (MSWD=1.1, D496-1) 和 (409.3 ± 7.8) Ma (MSWD=2.0, D493-1)；采用 ^{207}Pb 校正法(Gregory et al., 2007)扣除普通铅后，给出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值分别为 (386.7 ± 4.3) Ma (D496-1, 图 1b) 和 (406.5 ± 5.2) Ma (D493-1, 图 1d)，分别与各自的下交点年龄在误差范围内一致。

(2)Sm-Nd 等时线年龄

分别对异剥钙榴岩样品 D496-1 和 D493-1 的全岩、石榴子石和角闪石开展 Sm-Nd 同位素测试，结果如表 2 所示，测得 D496-1 和 D493-1 的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值分别为在 0.512 111~0.512 488 和 0.512 091~0.512 561 的范围。其中 D496-1 三个样品点在等时线图上表现出良好的线性分布特征，获得的等时线年龄为 (377 ± 16) Ma(图 2a)。样品 D493-1 的全岩和角闪石(D493-Hb)的 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值接近，故用角闪石 (D493-Hb) 和石榴子石 (D493-Gr) 的数据拟合等时线，得到的等时线年龄为 (405 ± 16) Ma(图 2b)。

表 1 LA-ICP-MS 石榴子石 U-Pb 同位素测试的主要参数表
Table 1 Major parameters of LA-ICP-MS garnet U-Pb isotopic testing method

GeoLasHD 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统		电感耦合等离子质谱系统	
		Agilent 7900	
能量密度	5 mJ/cm^2	等离子气流	15 L/min
剥蚀频率	5 Hz	RF 功率	1 550 W
采样时间	50 s	采样深度	6.0 mm
束斑直径	90 μm 和 44 μm	载气流速	0.7~0.9 L/min
载气类型	He	分析同位素	204, 206, 207, 208, 232, 238
载气流速	0.4 L/min	积分时间	30 ms/同位素

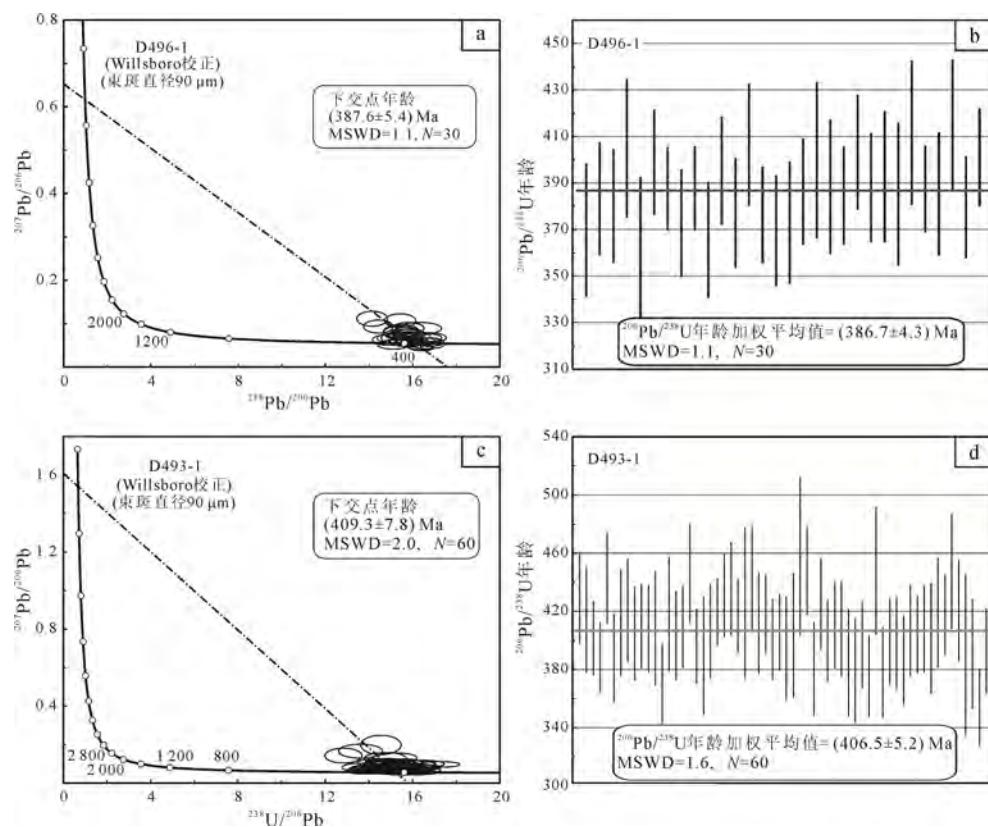
图 1 冀北异剥钙榴岩样品中的石榴子石 U-Pb 谐和图(a, c)和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄图(b, d)

Fig. 1 Garnet U-Pb concordia diagrams (a, c) and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (b, d) of the rodingite samples collected from northern Hebei Province

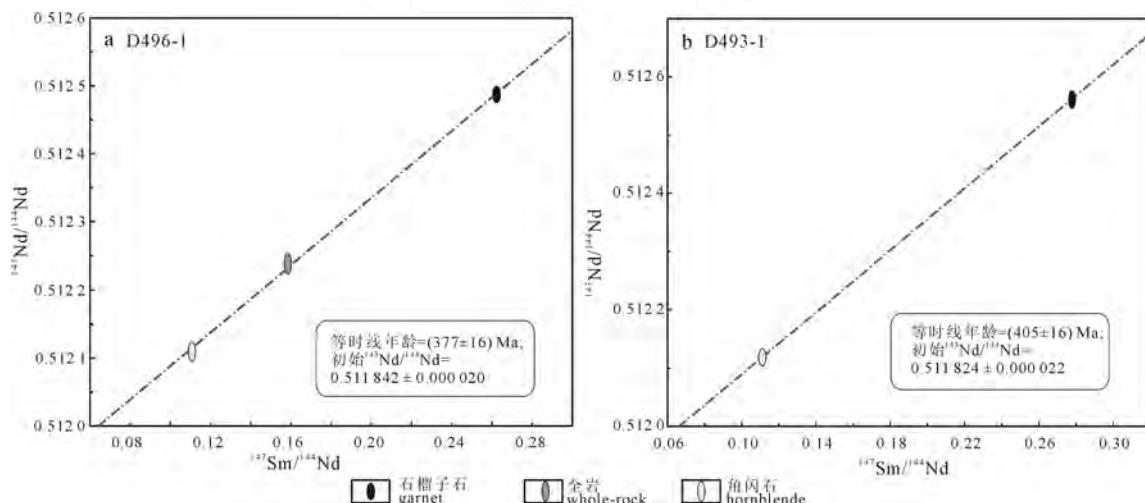


图 2 冀北地区异剥钙榴岩 D496-1 (a) 和 D493-1 (b) Sm-Nd 等时线图

Fig. 2 Sm-Nd isochron diagrams of rodingite samples of D496-1 (a) and D493-1 (b) collected from northern Hebei Province

表 2 冀北地区异剥钙榴岩全岩和矿物 Sm-Nd 同位素

Table 2 Whole-rock and mineral Sm-Nd isotope data of rodingite rocks from northern Hebei Province

样号	样品类型	$\text{Sm}/10^{-6}$	$\text{Nd}/10^{-6}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ
D496-1	全岩	60.395	230.287	0.158 6	0.512 240	0.000 012
D496-1Gr	石榴石	68.768	158.469	0.262 4	0.512 488	0.000 010
D496-1Hb	角闪石	2.983	16.273	0.110 8	0.512 111	0.000 012
D493-1	全岩	22.485	124.179	0.109 5	0.512 091	0.000 013
D493-1Gr	石榴石	31.535	68.715	0.277 4	0.512 561	0.000 012
D493-1Hb	角闪石	3.952	21.554	0.110 9	0.512 118	0.000 012

3.2 闽西南马坑式铁矿石榴子石矽卡岩

本次研究对马坑铁矿石榴子石矽卡岩样品 ZK7921-b24 和 ZK7922-b1 的石榴子石进行了 U-Pb 同位素测定, 分别获得 29 个和 42 个测点数据(见附表 1)。为探索石榴子石 U-Pb 定年方法, 对闽西南马坑铁矿中 2 件石榴子石矽卡岩样品(ZK7921-b24 和 ZK7922-b1)中的石榴子石进行了不同方式的测定, 即在其他实验条件相同时, ZK7921-b24 以石榴子石标样 Willsboro 为外标, 束斑直径设置为 90 μm ; ZK7922-b1 以锆石标样 91500 束斑为外标, 束斑直径设置为 44 μm 。在实验过程中, 因样品 ZK7922-b1 的 U 含量相对高(平均值 15×10^{-6} 左右), 因此采用了 44 μm 的束斑直径进行剥蚀, 而对样品 ZK7921-b24 进行测试时, 因样品 U 含量相对低(平均值 $(2 \sim 3) \times 10^{-6}$), 因此采用了较大的束斑直径(90 μm)开展实验测试。在 Tera-Wasserburg 反向图解(图 3a, c)中, 两个样品的测试点表现出良好的线性分布特征(图 3a, 3c), 获得的下交点年龄分别为 (128.6 ± 2.1) Ma (MSWD=1.2) 和 (128.7 ± 3.2) Ma (MSWD=1.8)。样品 ZK7922-b1 因 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值相对集中, 以及剥蚀束斑直径相对较小(束斑 44 μm)等原因, 导致其线性分布特征不如样品 ZK7921-b24(束斑直径为 90 μm)好, 误差略微偏高。采用 ^{207}Pb 校正法

(Gregory et al., 2007)对普通铅进行了校正, 获得的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值分别为 (127.3 ± 2.1) Ma (ZK7921-b4, 图 3b) 和 (127.5 ± 2.6) Ma (ZK7922-b1, 图 3d), 与下交点年龄在误差范围内一致。以锆石 91500 为外标校正石榴子石未知样品的 Pb/U 分馏, 得到的下交点年龄和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值, 与以石榴子石 Willsboro 为外标校正得到的年龄一致, 故认为石榴子石和锆石的基体效应接近, 在缺乏石榴子石标样时, 可用锆石标样 91500 代替。

此外, 为了准确厘定潘田铁矿成矿时代, 并且验证锆石标样 91500 作为外标获得石榴子石 U-Pb 年龄的准确性, 本文对采自闽西南潘田铁矿的同一件石榴子石矽卡岩样品(PT-b1)中的石榴子石分别进行不同标样(石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500)对比实验。实验采取相同的仪器参数, 获得的年龄结果如图 4 和表 3 所示。在剥蚀束斑 90 μm 的条件下, 采用石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 获得 U-Pb 同位素比值误差较小, 在 Tera-Wasserburg 图解(图 4)上展现出良好的线性分布特征, 获得的下交点年龄分别为 (128.7 ± 1.7) Ma (MSWD=2.2) 和 (132.1 ± 1.3) Ma (MSWD=1.6), 两个年龄结果比较接近, 在实验误差范围内一致。

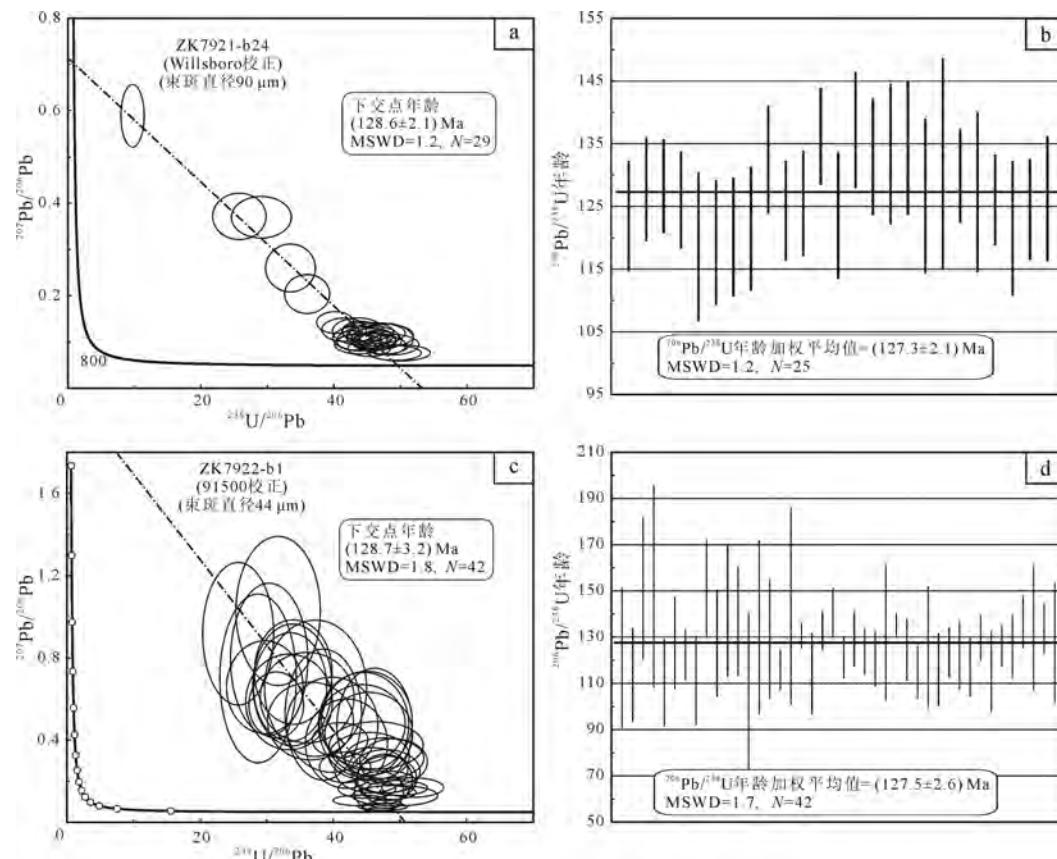


图 3 马坑铁矿含矿矽卡岩中石榴子石 U-Pb 谐和图(a, c)和 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄图(b, d)
Fig. 3 Garnet U-Pb concordia diagrams (a, c) and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (b, d) of the ore-bearing garnet skarn from the Makeng iron deposit

4 讨论

4.1 石榴子石 U-Pb 年龄

(1) 冀北地区异剥钙榴岩

本研究对冀北下哈叭沁和二道沟地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩开展了石榴子石 U-Pb 定年尝试, 获得了较为满意的结果。分别获得了 (387.6 ± 5.4) Ma (D496-1) 和 (409.3 ± 7.8) Ma (D493-1) 的下交点年龄, 与经过普通铅校正的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值在误差范围内一致。为了验证石榴子石 U-Pb 定年结果的准确性, 开展了 Sm-Nd 等时线定年对比实验, 分别获得了 (377 ± 16) Ma 和 (405 ± 16) Ma 的等时线年龄。Sm-Nd 定年法与微区原位 U-Pb 定年法相比因测试样品数量偏少及待测样品矿物分选、溶样过程易引入杂质等因素的影响, 造成测试结果误差相对偏高, 但总体上与石榴子石 U-Pb 年龄一致, 说明本文获得的石榴子石 U-Pb 年龄结果与石榴子石-角闪石-全岩 Sm-Nd 等时线年龄可以相互印证。此外, 采自下哈叭沁地区的异剥钙榴岩(D496-1)的石榴子石 U-Pb 年龄结果与 Zhang et al.(2009) 和严刚等(2008) 报道的锆石 U-Pb 年龄结果(分别为 (392 ± 5) Ma 和 (396.4 ± 5.3) Ma) 比较接近, 在误差范围内一致, 说明本文建立的石榴子石 U-Pb 定年方法是可行的, 获得的 U-Pb 年龄比较准确。

基性-超基性岩定年是地学研究的一个难点问题, 常规的锆石 U-Pb 定年因岩石中不易挑出大量锆石等因素难以限制其成岩时代。本文对冀北下哈叭沁和二道沟地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩开展了石榴子石 U-Pb 定年尝试, 获得了准确可靠的 U-Pb 年龄结果, 并将研究区镁铁质-超镁铁质混杂岩的同位素年龄限定在中泥盆世(严刚等, 2008; Zhang et al., 2009)。研究区位于华北板块与中亚造山带的过渡带, 具有地质演变历

史长而且复杂的特征而备受关注(肖文交等, 2008; 王博等, 2021)。本文在探索基性-超基性岩 U-Pb 定年方法的同时, 对华北北缘晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩开展石榴子石 U-Pb 年代学研究, 为白乃庙岛弧岩带与华北克拉通弧陆碰撞时间等重要地质问题提供了年代学证据。

(2) 闽西南马坑式铁矿矽卡岩

本文对采自马坑矿区的同一矿体的 2 件石榴子石矽卡岩样品中的石榴子石开展 U-Pb 同位素测试, 分别获得了 (128.6 ± 2.1) Ma (ZK7921-b24) 和 (128.7 ± 3.2) Ma (ZK7922-b1) 的下交点年龄, 并与经普通铅校正后的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值 ((127.3 ± 2.1) Ma 和 (127.5 ± 2.6) Ma) 比较接近。上述结果与张承帅等(2012)报道锆石 U-Pb 年龄 ((127.5 ± 5.4) Ma), 王森等(2015)报道的锆石 U-Pb 年龄 ((125.0 ± 1.7) Ma 和 (132.0 ± 0.6) Ma) 在误差范围内一致, 同时与张承帅等(2012)报道的辉钼矿 Re-Os 年龄 ((131.9 ± 1.9) ~ (133.3 ± 2.3) Ma) 比较接近。

此外, 对采自闽西南潘田铁矿的含矿石榴子石矽卡岩样品 PT-b1 中的石榴子石分别采用石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 进行石榴子石 U-Pb 定年, 分别获得了 (128.7 ± 1.7) Ma (MSWD=2.2) 和 (132.1 ± 1.3) Ma (MSWD=1.6) 的 U-Pb 年龄, 年龄结果非常接近, 在误差范围内一致。获得的石榴子石 U-Pb 年龄结果与来守华等(2014)报道的锆石 U-Pb 年龄结果 (131.7 ± 0.5) Ma 非常接近。

马坑式铁矿位于华南陆块东南缘的闽西南晚古生代坳陷盆地, 广泛发育层状、似层状铁多金属矿床(马坑、潘田、洛阳、大排、阳山铁矿等), 这些矿床具有相似的成矿特征并以马坑铁矿最为典型, 故称为“马坑式”铁矿。马坑式铁矿以独特的地质特征和矿床成因备受关注, 然而, 马坑式铁矿主矿体空间上并非赋存于花岗岩(130 Ma 左右为主)与碳酸盐岩的接触带, 而是赋存于下石炭统石英

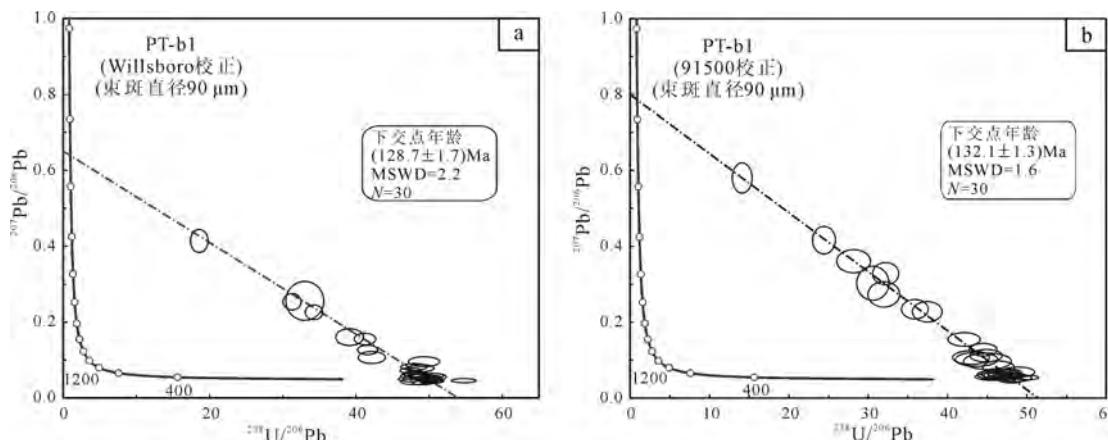


图 4 潘田铁矿含矿矽卡岩中石榴子石 U-Pb 谱和图

Fig. 4 Garnet U-Pb concordia diagrams of the ore-bearing garnet skarn from the Pantian iron deposit

表 3 潘田铁矿石榴子石 U-Pb 同位素及年龄数据表

Table 3 Garnet U-Pb isotope and age data from Pantian iron deposit

测点	U/ 10 ⁻⁶	207Pb/206Pb		207Pb/235U		206Pb/238U		年龄及误差/Ma					
		比值	1σ	比值	1σ	比值	1σ	207Pb/206Pb	1σ	207Pb/235U	1σ	206Pb/238U	1σ
PT-b1(使用石榴子石 Willsboro 校正, 束斑直径 90 μm)													
1	11.6	0.043 3	0.005 3	0.124 8	0.013 9	0.020 9	0.000 5	—	—	119	13	133	3
2	3.31	0.255 9	0.033 8	1.027 1	0.111 9	0.030 3	0.001 6	3 222	210	717	56	192	10
3	12.3	0.106 7	0.010 4	0.365 5	0.039 8	0.023 7	0.000 7	1 744	184	316	30	151	4
4	14.5	0.055 8	0.005 7	0.154 8	0.014 8	0.019 7	0.000 4	456	225	146	13	126	3
5	58.0	0.051 9	0.003 6	0.145 0	0.009 0	0.019 8	0.000 3	280	153	138	8	127	2
6	27.7	0.046 2	0.003 7	0.127 6	0.009 5	0.019 9	0.000 4	—	—	122	9	127	3
7	42.3	0.044 7	0.003 4	0.123 9	0.009 0	0.019 8	0.000 4	—	—	119	8	127	2
8	26.8	0.049 0	0.004 5	0.134 3	0.011 8	0.020 1	0.000 4	167	200	128	11	128	3
9	26.2	0.057 5	0.006 0	0.161 9	0.015 1	0.020 8	0.000 6	509	233	152	13	133	4
10	20.9	0.082 0	0.005 9	0.237 3	0.016 7	0.020 9	0.000 5	1 256	142	216	14	133	3
11	25.3	0.071 9	0.005 3	0.210 3	0.014 4	0.021 0	0.000 4	983	149	194	12	134	3
12	19.8	0.049 7	0.004 4	0.145 9	0.011 9	0.021 0	0.000 5	189	187	138	11	134	3
13	18.3	0.079 0	0.006 3	0.216 8	0.015 9	0.020 4	0.000 5	1 162	160	199	13	130	3
14	34.6	0.053 9	0.003 9	0.148 0	0.009 9	0.019 9	0.000 4	365	163	140	9	127	2
15	21.9	0.044 4	0.003 8	0.119 0	0.009 0	0.019 9	0.000 4	—	—	115	8	127	3
16	29.9	0.046 0	0.003 5	0.115 2	0.009 0	0.018 0	0.000 4	—	—	111	8	117	2
17	28.2	0.059 0	0.004 4	0.159 0	0.011 6	0.019 8	0.000 4	554	158	150	10	127	3
18	10.8	0.096 0	0.009 0	0.258 6	0.020 9	0.020 3	0.000 6	1 544	167	234	17	129	4
19	25.5	0.056 0	0.004 4	0.158 0	0.012 2	0.020 5	0.000 4	454	142	149	11	131	3
20	23.9	0.253 7	0.014 3	1.168 6	0.078 0	0.032 0	0.000 8	3 209	89	786	36	203	5
21	28.9	0.058 0	0.004 1	0.163 5	0.011 0	0.020 5	0.000 4	532	156	154	10	131	3
22	26.5	0.414 0	0.020 1	3.139 0	0.195 0	0.053 8	0.002 3	3 961	73	1 442	48	338	14
23	26.9	0.126 7	0.008 0	0.432 5	0.029 8	0.024 0	0.000 5	2 054	115	365	21	153	3
24	35.1	0.039 9	0.003 1	0.113 4	0.008 0	0.020 4	0.000 4	—	—	109	7	130	2
25	25.8	0.063 4	0.005 0	0.183 0	0.013 5	0.020 8	0.000 5	720	167	171	12	133	3
26	30.9	0.225 9	0.012 8	0.949 0	0.059 0	0.029 2	0.000 7	3 023	96	678	31	185	4
27	26.3	0.155 5	0.009 9	0.532 7	0.035 9	0.024 2	0.000 6	2 409	108	434	24	154	4
28	35.9	0.043 3	0.003 2	0.120 3	0.009 0	0.019 9	0.000 4	—	—	115	8	127	2
29	38.0	0.053 2	0.004 0	0.145 4	0.010 1	0.019 9	0.000 3	345	166	138	9	127	2
30	8.86	0.160 5	0.014 7	0.566 4	0.052 2	0.025 6	0.000 8	2 461	156	456	34	163	5
PT-b1(使用锆石标样 91500 校正, 束斑直径 90 μm)													
31	11.1	0.273 5	0.013 7	1.215 6	0.075 0	0.031 3	0.000 8	3 328	78	808	34	199	5
32	7.86	0.302 7	0.018 0	1.301 5	0.063 9	0.032 7	0.000 9	3 484	94	846	28	207	6
33	15.0	0.081 0	0.006 8	0.238 0	0.019 7	0.021 5	0.000 4	1 221	167	217	16	137	2
34	6.32	0.097 0	0.009 0	0.294 0	0.027 4	0.022 2	0.000 6	1 572	169	261	22	142	4
35	34.4	0.053 5	0.002 8	0.156 5	0.008 0	0.021 4	0.000 4	350	117	148	7	137	2
36	21.6	0.060 6	0.003 7	0.176 1	0.010 4	0.021 4	0.000 3	633	131	165	9	137	2
37	18.8	0.056 2	0.003 7	0.166 5	0.010 6	0.021 9	0.000 4	461	153	156	9	140	3
38	18.1	0.053 2	0.003 9	0.149 8	0.010 7	0.020 6	0.000 4	345	164	142	9	131	2
39	19.2	0.061 8	0.004 9	0.179 0	0.013 5	0.021 8	0.000 4	665	170	167	12	139	3
40	47.5	0.047 4	0.002 9	0.134 3	0.008 0	0.020 8	0.000 3	78	131	128	7	133	2
41	23.1	0.127 6	0.006 7	0.392 6	0.020 9	0.022 5	0.000 4	2 065	94	336	15	143	2
42	21.6	0.227 5	0.011 0	0.859 0	0.051 9	0.026 7	0.000 5	3 035	77	630	28	170	3
43	8.49	0.102 2	0.007 5	0.308 0	0.020 3	0.022 9	0.000 6	1 665	137	273	16	146	4
44	21.0	0.107 0	0.007 3	0.340 5	0.023 7	0.023 3	0.000 5	1 750	125	298	18	148	3
45	19.4	0.328 0	0.012 0	1.389 0	0.053 9	0.031 1	0.000 6	3 609	56	884	23	197	4
46	14.4	0.154 6	0.007 3	0.495 0	0.019 7	0.023 8	0.000 5	2 398	79	408	13	151	3
47	10.7	0.060 8	0.005 7	0.173 2	0.015 6	0.021 3	0.000 4	632	208	162	14	136	3
48	30.9	0.061 0	0.004 0	0.179 0	0.011 3	0.021 5	0.000 3	639	136	167	10	137	2
49	63.1	0.054 2	0.002 4	0.149 8	0.006 4	0.020 1	0.000 3	389	100	142	6	128	2
50	63.3	0.061 3	0.002 6	0.176 1	0.007 0	0.021 1	0.000 2	650	85	165	6	134	1
51	49.5	0.069 0	0.003 0	0.196 0	0.008 0	0.020 9	0.000 3	894	109	182	7	134	2
52	12.4	0.068 0	0.005 4	0.189 0	0.015 2	0.020 5	0.000 4	880	166	176	13	131	2
53	43.2	0.058 0	0.002 4	0.166 4	0.006 7	0.020 9	0.000 4	543	89	156	6	134	2
54	16.9	0.360 8	0.012 4	1.774 7	0.093 0	0.035 5	0.001 1	3 753	51	1 036	34	225	7
55	17.8	0.111 8	0.006 7	0.338 0	0.019 7	0.022 3	0.000 4	1 828	108	296	15	142	3
56	56.8	0.060 1	0.002 4	0.170 1	0.006 3	0.020 6	0.000 2	609	90	159	5	132	1
57	15.7	0.580 0	0.016 2	5.719 0	0.259 7	0.070 9	0.002 6	4 459	41	1 934	39	441	15
58	14.0	0.416 2	0.014 8	2.395 0	0.122 5	0.040 9	0.001 0	3 969	53	1 241	37	259	6
59	13.3	0.234 2	0.010 5	0.897 0	0.041 9	0.027 9	0.000 5	3 081	71	650	22	177	3
60	16.2	0.063 4	0.004 9	0.184 0	0.013 7	0.021 5	0.000 4	724	167	172	12	137	3

注: 表中“—”表示软件未能计算出有效年龄值和误差。

砂岩(C_1l)与上石炭—中二叠统碳酸盐岩(C_2j-P_2q)之间, 成矿铁质来源及矿床成因存在较大争议(狄永军等, 2012; 张承帅等, 2012; 王森, 2016; Wang et al., 2017; 王森等, 2018)。其中成矿时代是影响马坑铁矿成因解释的关键问题, 前人研究主要根据围岩岩浆活动来间接约束成矿时代, 主要存在 130 Ma (135~127 Ma) 和 150 Ma (153~147 Ma) 两种主要认识(张承帅等, 2012; Zhang et al., 2015; Wang et al., 2017, 2018)。对磁铁矿形成时间进行直接的精准测定一直是困扰矿床学研究的难题, 目前主要通过矿体与围岩的关系来间接约束成矿的时代。相对于前人利用矿区岩浆岩锆石 U-Pb 年龄来约束成矿时代, 本文对含矽卡岩开展石榴子石 U-Pb 年龄来约束的成矿时代更加直接可靠。本研究获得的石榴子石 U-Pb 年龄与花岗岩锆石 U-Pb 年龄及辉钼矿 Re-Os 年龄(130 Ma 左右)在误差范围内一致, 一方面为马坑铁矿成矿时代提供了新的、更直接的证据, 另一方面解决了因测试对象和测年技术方法不同而引起的成矿时代认识的争议。

4.2 石榴子石 U-Pb 定年方法的应用及潜力

石榴子石作为一种常见的造岩矿物, 广泛分布于变质岩及火成岩中, 因其常含有一定量的铀而成为一种潜在的 U-Pb 定年矿物(Mezger et al., 1989; Barrie, 1990; 张立中等, 2020; Tang et al., 2021)。然而石榴子石则因较低的 U 含量和含有一定的普通铅等特征使得石榴子石 U-Pb 定年方法具有一定的局限性, 特别是镁铝榴石、铁铝榴石、锰铝榴石中 U 含量极低($<1\times10^{-6}$, Lima et al., 2012), 石榴子石中 U 主要来源于其包裹的富 U 矿物(Baxter et al., 2013), 致使石榴子石 U-Pb 定年方法未得到广泛应用。最近几年来一些学者对矽卡岩和碱性岩中钙榴石开展了 LA-ICP-MS U-Pb 同位素测试, 获得了精确的石榴子石 U-Pb 年龄(Deng et al., 2017; Seman et al., 2017; Li et al., 2018; 张立中等, 2020; 张小波等, 2020), 尤其在矽卡岩型矿床成因研究方面获得了成矿年代学数据约束(林彬等, 2020; 张立中等, 2020; 张小波等, 2020; 刘益等, 2021; Tang et al., 2021; 王潇逸等, 2022)。

随着石榴子石 U-Pb 定年技术方法的不断发展, 在矽卡岩矿床成矿时代及矿床成因研究方面具有巨大的推广应用潜力。特别是一些特殊的矽卡岩矿床, 存在多期岩浆活动, 或者岩体未出露或与矿(化)体空间关系不清楚时难以确定的情况下, 难以利用成矿围岩(岩体)的年龄来约束成矿时代。如马坑铁矿主矿体赋存于下石炭统林地组石英砂岩和上石炭统经畲组—中二叠统栖霞组灰岩之间, 与矿区规模较大的中生代花岗岩体(130 Ma 左右)接触关系和矿化

蚀变关系并不明确, 同时发育不同于花岗岩侵入期次的中基性岩(154~147 Ma 和 315 Ma), 导致对成矿时代的认识存在较大争议(张承帅等, 2012; 王森等, 2015; Zhang et al., 2015; Wang et al., 2017)。对含矽卡岩中的石榴子石开展原位微区 U-Pb 定年可以有效解决成矿时代的争议, 并为矿床成因认识提供重要参考依据。石榴子石是矽卡岩中的常见矿物, 常与主成矿矿物密切伴生, 具有较高的封闭温度不宜受后期热液活动改造, 对石榴子石开展 U-Pb 定年可以有效约束成矿的时代, 具有巨大的应用推广潜力。特别是在现有的地质年代测试方法技术条件下缺乏直接的矿石矿物定年方法(如磁铁矿), 或者存在多期岩浆活动且岩体与成矿的关系不明确, 或者矿区未出露成矿岩体等情况下, 采用石榴子石 U-Pb 定年方法可为成矿时代提供更加直接的年代学约束, 为解决矿床成因提供重要依据。

异剥钙榴岩是一种富钙、硅不饱和的岩石, 通常与蛇纹岩伴生, 是超基性岩石在蛇纹石化过程中的副产品(张贵宾等, 2011)。异剥钙榴岩常发育于镁铁质-超镁铁质混杂岩中, 产自板块边界等重要的构造位置, 因常不发育或少发育锆石使得利用常规的锆石 U-Pb 定年方法难以获得精确的成岩年龄。本文对采自冀北地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩开展石榴子石 U-Pb 定年, 通过优化实验条件和参数提高仪器灵敏度和测试精度, 获得了满意的 U-Pb 年龄, 并与 Sm-Nd 法及前人报道的锆石 U-Pb 年龄(严刚等, 2008; Zhang et al., 2009)比较接近。目前, 对异剥钙榴岩开展的石榴子石 U-Pb 定年研究鲜有报道, 本文研究一方面克服了传统的锆石 U-Pb 测年方法的在交代成因的超铁镁质岩石应用中的困难, 另一方面促进了石榴子石 U-Pb 定年方法在异剥钙榴岩年代学研究中的应用。应用石榴子石 U-Pb 定年方法可以弥补一些特殊岩石类型使用常规测试方法不宜获取精确地质年龄的不足, 具有较大的推广潜力。

此外, LA-ICP-MS U-Pb 定年方法具有测试速度快, 测试精度高, 可测矿物种类多及实验成本低等优势, 在地质年代学研究中应用广泛。本研究用石榴子石标样 Willsboro 和锆石标样 91500 校正石榴子石 U/Pb 分馏, 两种方式获得的年龄在误差范围内一致, 显示石榴子石与锆石之间的基体效应相对较小, 在缺乏石榴子石标样时, 可用锆石标样 91500 代替石榴子石标样。

5 结论

(1)利用 Coherent GeoLas HD 型 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7900 型四极杆电感耦

合等离子体质谱仪,建立了LA-ICP-MS石榴子石U-Pb定年方法,并开展了不同标样、不同激光剥蚀束斑等实验条件参数的对比实验,获得了可靠的石榴子石U-Pb年龄。

(2)对采自冀北地区晚古生代镁铁质-超镁铁质混杂岩体中的异剥钙榴岩中的石榴子石开展了U-Pb同位素测试,分别获得了(387.6 ± 5.4) Ma和(409.3 ± 7.8) Ma的下交点年龄,经普通铅校正后的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄的加权平均值分别为(386.7 ± 4.3) Ma和(406.5 ± 5.2) Ma,与Sm-Nd等时线年龄(377 ± 16) Ma和(405 ± 16) Ma比较接近,说明获得石榴子石U-Pb年龄结果比较可靠。

(3)对采自闽西南马坑铁矿中的含矿矽卡岩中的石榴子石开展了U-Pb定年,获得了(128.6 ± 2.1) Ma和(128.7 ± 3.2) Ma的成岩年龄,采自潘田铁矿中的1件石榴子石矽卡岩样品获得了(128.7 ± 1.7) Ma和(132.1 ± 1.3) Ma的年龄,年龄结果与前人开展的锆石U-Pb年龄结果非常接近,说明所获得的石榴子石U-Pb年龄是比较可靠的,同时也为马坑式铁多金属矿床的成矿时代提供了新的证据。

(4)对采自闽西南潘田铁矿和马坑铁矿的含矿石榴子石矽卡岩样品中的石榴子石分别采用石榴子石标样Willsboro和锆石标样91500为标样,获得了比较接近的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄,结合前人开展的石榴子石U-Pb定年方法研究工作,印证了石榴子石与锆石之间的基体效应相对较小,在缺乏石榴子石标样时,可用锆石标样91500代替石榴子石标样。

(5)测试了石榴子石U-Pb定年方法在矽卡岩型矿床成矿时代研究及异剥钙榴岩年代学研究中应用推广潜力,认为采用石榴子石U-Pb定年方法可为成矿时代提供更加直接的年代学约束,具有较大应用推广潜力,石榴子石U-Pb定年方法可以弥补一些特殊岩石类型因采用常规测年方法不宜获取精确地质年龄的不足之处,具有较广的应用推广前景。

致谢:感谢两位匿名审稿人及编辑部老师对本文进行了详细的审阅,提出了诸多建设性修改意见,极大地提高了本文的学术质量和水平,在此一并表示感谢!

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. U2244213, and 41920104004), and Institute of Geomechanics, Chinese Academy of Geological Sciences (No. DZLXJK202307).

本文附有增强材料(附表1),请通过本文网络版阅读或下载。

参考文献:

- 狄永军,张达,吴淦国,等,2012.武夷山覆盖区马坑式铁矿层位及找矿方向[J].地球科学,37(6):1232-1242.
- 来守华,陈仁义,张达,等,2014.福建潘田铁矿床花岗岩岩石地球化学特征、锆石U-Pb年代学及其与成矿的关系[J].岩石学报,30(6):1780-1792.
- 林彬,陈蕾,刘振宇,等,2020.石榴子石U-Pb精确测年对斑岩-矽卡岩型铜矿床成岩时限的制约——以西藏桑日铜矿为例[J].地质学报,94(10):2883-2892.
- 刘益,孔志岗,陈港,等,2021.滇东南官房钨矿床石榴子石原位LA-SF-ICP-MS U-Pb定年及地质意义[J].岩石学报,37(3):847-864.
- 刘勇胜,胡兆初,李明,等,2013.LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用[J].科学通报,58(36):3753-3769.
- 王博,赵国春,2021.古亚洲洋的最终闭合时限:来自白乃庙岛弧带东段二叠纪—三叠纪岩浆作用的证据[J].西北大学学报(自然科学版),51(6):1019-1030.
- 王岚,杨理勤,王亚平,等,2012.锆石LA-ICP-MS原位微区U-Pb定年及微量元素的同时测定[J].地球学报,33(5):763-772.
- 王森,2016.闽西南马坑铁矿成矿要素及找矿预测研究[D].北京:中国地质大学(北京):1-156.
- 王森,张达,VATUVA A,等,2015.福建龙岩大洋-营舟花岗岩地球化学、年代学、铪同位素特征及其地质意义[J].地球化学,44(5):450-468.
- 王森,张达,吴淦国,等,2018.闽西南马坑式铁矿成矿结构面特征及找矿意义[J].地质力学学报,24(2):199-211.
- 王森,张拴宏,张琪琪,等,2022.LA-ICP-MS锆石微区U-Pb定年方法及不同束斑直径对年龄结果的影响作用探讨[J].地质力学学报,28(4):642-652.
- 王潇逸,张静,边晓龙,等,2022.云南马厂箐铜钼矿床石榴子石LA-ICP-MS原位U-Pb定年及成分研究[J].岩石学报,38(1):124-142.
- 肖文交,舒良树,高俊,等,2008.中亚造山带大陆动力学过程与成矿作用[J].新疆地质,26(1):4-8.
- 严刚,倪志耀,翟明国,等,2008.冀北异剥钙榴岩的岩石学、地球化学及锆石SHRIMP年代学研究[J].矿物岩石,28(1):21-30.
- 张承帅,毛景文,谢桂青,等,2012.福建马坑矽卡岩型铁(钼)矿床地质特征及辉钼矿Re-Os同位素年龄[J].吉林大学学报(地球科学版),42(S1):224-236.
- 张贵宾,张立飞,2011.柴北缘沙柳河地区洋壳超高压变质单元中异剥钙榴岩的发现及其地质意义[J].地学前缘,18(2):151-157.
- 张立中,陈蕾,王国平,等,2020.石榴石U-Pb定年对山西义兴寨金矿床角砾岩筒时间的限制和金矿成因的指示[J].地球科学,45(1):108-117.
- 张小波,张世涛,陈华勇,等,2020.石榴子石U-Pb定年在矽卡

岩矿床中的应用:以鄂东南高椅山硅灰石(-铜)矿床为例[J].
地球科学,45(3): 856-868.

References:

- BARRIE C T, 1990. U-Pb garnet and titanite age for the Bristol Township lamprophyre suite, western Abitibi Subprovince, Canada[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 27(11): 1451-1456.
- BAXTER E F, SCHERER E E, 2013. Garnet geochronology: Timekeeper of tectonometamorphic processes[J]. Elements, 9(6): 433-438.
- CHEN Bin, JAHN B M, WEI Chunjing, 2002. Petrogenesis of Mesozoic granitoids in the Dabie UHP complex, Central China: trace element and Nd-Sr isotope evidence[J]. Lithos, 60(1-2): 67-88.
- CHEN Wei, ZHANG Weiqi, SIMONETTI A, et al., 2016. Mineral Chemistry of Melanite from Calcitic Ijolite, the Oka Carbonatite Complex, Canada: Implications for Multi-Pulse Magma Mixing[J]. Journal of Earth Science, 27(4): 599-610.
- DENG Xiaodong, LI Jianwei, LUO Tao, et al., 2017. Dating magmatic and hydrothermal processes using andradite-rich garnet U-Pb geochronometry[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 172(9): 71.
- DEWOLF C P, ZEISSLER C J, HALLIDAY A N, et al., 1996. The role of inclusions in U-Pb and Sm-Nd garnet geochronology: Stepwise dissolution experiments and trace uranium mapping by fission track analysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(1): 121-134.
- DI Yongjun, ZHANG Da, WU Ganguo, et al., 2012. Strata Hosted Makeng Type Iron Deposits and Prospecting Orientation in the Wuyishan Covered Region[J]. Earth Science, 37(6): 1232-1242(in Chinese with English abstract).
- GREGORY C J, RUBATTO D, ALLEN C M, et al., 2007. Allanite micro-geochronology: A LA-ICP-MS and SHRIMP U-Th-Pb study[J]. Chemical Geology, 245(3-4): 162-182.
- LAI Shouhua, CHEN Renyi, ZHANG Da, et al., 2014. Petrogeochemical features and zircon LA-ICP-MS U-Pb ages of granite in the Pantian iron ore deposit, Fujian Province and their relationship with mineralization[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(6): 1780-1792(in Chinese with English abstract).
- LI Dengfeng, FU Yu, SUN Xiaoming, 2018. Onset and duration of Zn-Pb mineralization in the Talate Pb-Zn (-Fe) skarn deposit, NW China: Constraints from spessartine U-Pb dating[J]. Gondwana Research, 63: 117-128.
- LIMA S M, CORFU F, NEIVA A M R, et al., 2012. U-Pb ID-TIMS dating applied to U-rich inclusions in garnet[J]. The American Mineralogist, 97(5-6): 800-806.
- LIN Bin, CHEN Lei, LIU Zhenyu, et al., 2020. Constraints on the geochronology of porphyry-skarn copper deposit from U-Pb dating of garnet: a case study of the Sangri copper deposit, Tibet[J]. Acta Geologica Sinica, 94(10): 2883-2892(in Chinese with English abstract).
- LIU Yi, KONG Zhigang, CHEN Gang, et al., 2021. In-situ LA-SF-ICP-MS U-Pb dating of garnet from Guanfang tungsten deposit in southeastern Yunnan Province and its geological significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 37(3): 847-864(in Chinese with English abstract).
- LIU Yongsheng, HU Zhaochu, LI Ming, et al., 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. Chinese Science Bulletin, 58(36): 3753-3769(in Chinese).
- LIU Yongsheng, HU Zhaochu, ZONG Keqing, et al., 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 55(15): 1535-1546.
- LUDWIG K R, 2003. Isoplot 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley, California: Berkeley Geochronology Center.
- MEZGER K, HANSON G N, BOHLEN S R, 1989. U-Pb systematics of garnet: dating the growth of garnet in the late Archean Pikwitonei granulite domain at Cauchon and Natawhuanan Lakes, Manitoba, Canada[J]. Contributions to Mineralogy & Petrology, 101(2): 136-148.
- MILLONIG L J, ALBERT R, GERDES A, et al., 2020. Exploring laser ablation U-Pb dating of regional metamorphic garnet-The Straits Schist, Connecticut, USA[J]. Earth and Planetary Sciences Letters, 552: 116589.
- SEMAN S, STOCKLI D F, MCLEAN N M, 2017. U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet[J]. Chemical Geology, 460: 106-116.
- TANG Yanwen, GAO Jianfeng, LAN Tingguang, et al., 2021. In situ low-U garnet U-Pb dating by LA-SF-ICP-MS and its application in constraining the origin of Anji skarn system combined with Ar-Ar dating and Pb isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 130: 103970.
- WANG Bo, ZHAO Guochun, 2021. Final closure of the Paleo-Asian ocean: Constraints from permian-triassic magmatism in the eastern segment of the Bainaimiao Arc Belt[J]. Journal of Northwest University(Natural Science Edition), 51(6): 1019-1030(in Chinese with English abstract).
- WANG Lan, YANG Liqin, WANG Yaping, et al., 2012. In Situ U-Pb Dating and Trace Element Simultaneity Determination of Zircon by LA-ICP-MS[J]. Acta Geoscientica Sinica, 33(5): 763-772(in Chinese with English abstract).
- WANG Sen, 2016. Ore-forming Factors and Metallogenetic Prediction of Makeng Iron Ore, Southwestern Fujian Province[D].

- Beijing: China University of Geosciences: 1-156(in Chinese with English abstract).
- WANG Sen, ZHANG Da, VATUVA A, et al., 2015. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Hf isotope compositions of the Dayang and Juzhou granites in Longyan, Fujian and their geological implications[J]. *Geochimica*, 44(5): 450-468(in Chinese with English abstract).
- WANG Sen, ZHANG Da, WU Ganguo, et al., 2017. New geochronologic evidence of diabases and their metallogenic relationship with the Makeng-type iron deposits in Southwest Fujian, SE China[J]. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 91(6): 2324-2326.
- WANG Sen, ZHANG Da, WU Ganguo, et al., 2018. Late Mesozoic tectonic evolution of Southwestern Fujian Province, South China: Constraints from magnetic fabric, zircon U-Pb geochronology and structural deformation[J]. *Journal of Earth Science*, 29(2): 391-407.
- WANG Sen, ZHANG Da, WU Ganguo, et al., 2018. Metallogenic structural plane characteristics and its prospecting importance for the Makeng type iron deposits in southwestern Fujian Province[J]. *Journal of Geomechanics*, 24(2): 199-211(in Chinese with English abstract).
- WANG Sen, ZHANG Shuanhong, ZHANG Qiqi, et al., 2022. In-situ zircon U-Pb dating method by LA-ICP-MS and discussions on the effect of different beam spot diameters on the dating results[J]. *Journal of Geomechanics*, 28(4): 642-652(in Chinese with English abstract).
- WANG Xiaoyi, ZHANG Jing, BIAN Xiaolong, et al., 2022. LA-ICP-MS in-situ U-Pb dating and composition analyzing on the garnets from Machangqing Cu-Mo deposit in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 124-142(in Chinese with English abstract).
- WIEDENBECK M, ALLÉ P, CORFU F, et al., 1995. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element, and REE analyses[J]. *Geostandards Newsletter*, 19(1): 1-23.
- XIAO Wenjiao, SHU Liangshu, GAO Jun, et al., 2008. Continental dynamics of the Central Asian orogenic belt and its metallogeny[J]. *Xinjiang Geology*, 26(1): 4-8(in Chinese with English abstract).
- YAN Gang, NI Zhiyao, ZHAI Mingguo, et al., 2008. Petrology, geochemistry and zircon shrimp geochronology of rodingites from the north Hebei Province, China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 28(1): 21-30(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Chengshuai, MAO Jingwen, XIE Guiqing, et al., 2012. Geology and molybdenite Re-Os ages of Makeng skarn-type Fe-Mo deposit in Fujian Province[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 42(S1): 224-236(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Guibin, ZHANG Lifei, 2011. Rodingite from oceanic lithology of Shaliuhe terane in North Qaidam UHPM belt and its geological implication[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(2): 151-157(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Lizhong, CHEN Lei, WANG Guoping, et al., 2020. Garnet U-Pb Dating Constraints on the Timing of Breccia Pipes Formation and Genesis of Gold Mineralization in Yixingzhai Gold Deposit, Shanxi Province[J]. *Earth Science*, 45(1): 108-117(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Shuanhong, ZHAO Yue, LIU Xiaochun, et al., 2009. Late Paleozoic to Early Mesozoic mafic-ultramafic complexes from the northern North China Block: Constraints on the composition and evolution of the lithospheric mantle[J]. *Lithos*, 110(1-4): 229-246.
- ZHANG Xiaobo, ZHANG Shitao, CHEN Huayong, et al., 2020. Application of garnet U-Pb dating in the skarn deposit: A case study of Gaoyishan Wo-(Cu) deposit in Southeast Hubei Province[J]. *Earth Science*, 45(3): 856-868(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Zhenjie, ZUO Renguang, CHENG Qiuming, 2015. Geological features and formation processes of the Makeng Fe deposit, China[J]. *Resource Geology*, 65(3): 266-284.