论石英脉型与矽卡岩型钨矿床成矿流体的差异性

祝新友^{1,2} 王京彬^{1,2} 王艳丽³ 陈细音² 傅其斌⁴ 田野¹ ZHU XinYou^{1, 2}, WANG JingBin^{1, 2}, WANG YanLi³, CHEN XiYin², FU QiBin⁴ and TIAN Ye¹

- 1. 北京矿产地质研究院,北京 100012
- 2. 中色地科矿产勘查有限公司,北京 100012
- 3. 有色金属矿产地质调查中心,北京 100012
- 4. 紫金矿业集团有限公司,福州 364200
- 1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012, China
- 2. Sinotech Mineral Exploration Co., Ltd, Beijing 100012, China
- 3. China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing 100012, China
- 4. Zijin Mining Group Co. Ltd., Fuzhou 364200, China

Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Chen XY, Fu QB and Tian Y. 2015. The differences of the ore-forming fluid between the vein-type and skarn type tungsten deposits. Acta Petrologica Sinica, 31(4):941–953

Abstract The quartz vein and skarn, who have closely genetic relationship, are the most important types of W-bearing deposits. Although both the two type deposits formed during the magma differentiation process from the alkali feldspar granite magma to the transition fluid, then to the magmatic hydrothermal fluid, they are different in geologic characteristics and the ore-forming fluid. Based on the studies of geology and fluid inclusion of Yaogangxian quartz-vein type and Shizhuyuan skarn type W-bearing deposits, it is recognized that the ore-forming process of the two types of deposits differs since the late stage of magmatic differentiation, and is more significant in the magmatic hydrothermal stage. In the vein type tungsten deposit, ore material and fluid has a single magmatic origin, which means no external fluid and material take part in the ore-forming system. Compared to the granite, the content of the gas and liquid in the fluid inclusion in greisen is higher. The homogenization temperature and salinity of fluid inclusion in quartz are about 350 ~150°C and 2% ~8% NaCleqv respectively. The fluid riches in CO2, Na⁺/K⁺ ratio >1, and the environment biased toward acidic. In addition to the evolution from magma to magmatic-hydrothermal stage, there are no multi-hydrothermal stages, no obvious boiling and systematic cooling process. The quartzes from the granite, greisen and quartz vein have a similar narrow range of δ^{18} O value, which shows that the water/rock ratio of the metallogenic system is low. As the assimilation of the carbonate wall rocks, the alkali feldspar granite magma in the skarn type tungsten deposit riches in Ca and S. The wide ranges of homogenization temperature of 550 ~ 100°C and salinity of 2% ~ 35% NaCleqv correspond to multiple mineralization stages. In the late stage of magmatic differentiation and prograde stage, the magma cryptoexplostion, which occurred before magma solidification, leads to the boiling of the fluid and causes the high salinity, poor CO_2 and Na^+/K^+ ratio <1. The escape of the CO_2 causes a weak alkaline environmental and the widespread Kfeldspar alteration. In the retrograde stage, the meteoric water adds to the system and leads to the rapid decrease of temperature (450 ~ 250°C) and salinity (<15% NaClegy). The higher content of Ca^{2+} in the fluid is the key to cause the precipitation of scheelite. At sulfide stage, the fluid mixing of hydrothermal with meteoric water further causes the decrease of the temperature ($<250^{\circ}$ C), salinity (<10% NaCleqv), and a more weak acidic environment. The main reasons cause the fluid differences of the two types of tungsten deposits are as follows: slightly different magmas; different sedimentary rocks especially carbonate rocks; the different degrees of explosion.

Key words Tungsten deposit; Quartz vein-type; Skarn type; Ore-forming fluid; Fluid inclusion; Hunan Province

²⁰¹⁴⁻⁰¹⁻⁰¹ 收稿, 2014-10-08 改回,

^{*} 本文受国家科技支撑计划(2011BAB04B08)、国土资源部公益性行业科研专项(201411024)和全国危机矿山接替资源找矿项目 (20089927)联合资助.

第一作者简介:祝新友,男,1965年生,教授级高工,主要从事矿床学研究,E-mail: zhuxinyou@outlook.com

摘要 石英脉型与矽卡岩型是最重要的两类钨矿床,二者间存在密切的成因联系,均经历了同源碱长花岗岩岩浆分异演 化至晚期形成的浆液过渡态流体,进而演化至热液阶段,但二者成矿地质特征不同,成矿流体的差异性明显。通过对湖南瑶 岗仙石英脉型钨矿与柿价园矽卡岩型钨锡多金属矿的对比性研究,发现这种差异性自岩浆晚期阶段就开始了,热液阶段差异 性更加显著。脉型钨矿成矿物质和成矿流体具有较单一岩浆来源,无明显外来流体的加入。与花岗岩相比,云英岩中的熔流 包裹体气液部分含量更高,逐渐向流体包裹体演化。钨矿化石英脉的流体包裹体均一温度主要集中于350~150℃,盐度2% ~8% NaCleqv,变化范围小;流体富 CO₂,Na⁺/K⁺>1,成矿环境偏酸性。除岩浆至热液演化过程外,热液阶段的演化进程不 明显,没有经历明显的沸腾和系统的降温过程。包括花岗岩、蚀变岩、石英脉等,石英的 $\delta^{18}O$ 值相似,成矿体系的水/岩比值较 低。矽卡岩型钨矿的成矿花岗岩浆受碳酸盐岩同化混染的影响,Ca、S含量增高。与多成矿阶段相对应,成矿流体温度、盐度 跨度大,均一温度550~100℃,盐度35%~2% NaCleqv。岩浆晚期阶段及矽卡岩阶段,发生于岩浆固结之前大规模隐爆作用, 引起成矿流体的沸腾,进而导致流体的高盐度、低 CO,、Na*/K* <1。CO,的逸失提高了体系的 pH 值,弱碱性环境下发生广泛 钾长石化,流体属岩浆水性质。退变质氧化物阶段,均一温度450~250℃,盐度<15% NaCleqv,大气降水参与成矿体系导致 温度、盐度迅速降低。流体中高度富含 Ca²⁺,是导致大规模白钨矿沉淀富集的主要机制。硫化物阶段,均一温度 < 250℃,盐 度<10% NaCleqv,成矿流体中来自大气降水比例进一步增加,导致温度、盐度进一步降低,成矿环境向弱酸性转变。引起两 类钨矿成矿流体差异性的主要原因包括:岩浆性质略有不同;沉积岩围岩尤其是碳酸盐岩的影响;隐爆作用的剧烈程度不同。 关键词 钨矿;石英脉型;矽卡岩型;成矿流体;流体包裹体;湖南省 中图法分类号 P618.67

石英脉型和砂卡岩型钨矿是最主要的两类钨矿床,矿化 与矿物组合、结构构造、成矿机制均明显不同,其成矿流体的 性质与演化存在明显差异性,单个矿床的研究众多(黄伟林, 1989; 宋学信和张景凯, 1990; 赵劲松和 Newberry, 1996; 林 新多, 1986; 张德会, 1988; 黄惠兰等, 2012; 汪群英, 2012; 董少花等, 2011; 等等),获得了大量钨矿床的温度、盐度信 息。这些研究重点关注于岩浆期后热液阶段的成矿流体特 征,认为成矿作用晚期存在大量大气降水参与。大部分地质 地球化学研究将两类钨矿成矿流体的差异性仅仅解释为围岩 性质不同的结果,当侵入岩的沉积岩围岩为砂岩时,形成脉型 钨矿,当围岩为碳酸盐岩时,形成矽卡岩型钨矿(徐克勤, 1957),而对引起两类钨矿成矿流体差异性及其造成这种差异 的机制鲜有研究。近年来的研究发现,两类钨矿床形成于碱 长花岗岩浆演化晚期的岩浆阶段-岩浆期后热液阶段,成矿作 用开始于岩浆演化晚期经液态分异形成的浆液过渡态流体 (岩浆-热液过渡阶段),逐渐演化至岩浆期后(祝新友等, 2012a, 2013)。这种浆液过渡态流体也称"岩浆-热液过渡性 流体"(林新多等, 1986; 冯志文等, 1989; 林新多, 1998; 华 仁民和王登红, 2012; 黄惠兰等, 2012; 等等),体现在晶体、 熔体、热液流体三相共存,在很多锡钨多金属矿、伟晶岩型矿 床中均可见到,除宏观标志外,往往出现熔流包裹体。两类钨 矿床的成矿流体性质不仅受到围岩性质的影响,也受到岩浆 性质、流体演化过程的制约。本文以湖南瑶岗仙石英脉型钨 矿、柿竹园砂卡岩型钨锡多金属矿(简称钨矿,下同)为例,重 点探讨两类钨矿床成矿流体的差异性及其造成差异的原因。

1 瑶岗仙石英脉型钨矿、柿竹园砂卡岩型钨 矿床地质概况

对南岭钨矿床的总结研究表明,虽然钨矿化类型很多,

但按成矿作用和矿床成因特点,可大体划分出石英脉型和砂 卡岩型两大类成矿亚系统。脉型钨矿成矿亚系统的矿化类 型包括花岗岩型、云英岩析离体、云英岩脉、石英脉以及横向 交代层等;砂卡岩型成矿亚系统包括砂卡岩、外围的(铜)铅 锌(银)矿。这里以瑶岗仙、柿竹园钨矿床分别代表脉型和砂 卡岩型钨矿简述其地质特征(图1)。

湖南瑶岗仙钨矿同时发育超大型黑钨矿矿床和超大型 砂卡岩型白钨矿矿床(徐克勤, 1957)。石英脉型(黑)钨矿 的成矿地质体为灰色中粒斑状碱长花岗岩,为瑶岗仙岩体的 主体。主要矿化类型包括岩浆岩型(岩体中的矿囊)、云英岩 析离体、云英岩脉、石英脉以及毒砂黄玉层(图 2a)。其中, 主要工业矿体为含钨石英脉,100余条呈 NNW、NW、NWW 向 分布于岩体 NW 侧接触带附近(陈依壤, 1981, 1988)。岩体 的上覆地层为寒武系变质细砂岩、中泥盆统石英砂岩。根据 空间分布与接触穿切关系,大体可划分出2个成矿阶段:1) 岩浆晚期成矿阶段,包括岩浆岩型矿化、云英岩析离体和云 英岩脉,矿石主要呈花岗结构,在云英岩析离体的核部为热 液交代结构。主要矿物为钾长石、钠长石、石英、白云母、萤 石、黄玉以及黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、黝锡矿、毒砂,少量闪 锌矿、黄铁矿等;2)岩浆期后热液阶段,包括石英脉、碳酸盐 脉,在瑶岗仙矿区还发育横向交代形成的毒砂黄玉层,分布 于石英脉的顶部,矿物组合除不含长石外,与前述大体相似, 石英多于白云母。碳酸盐脉中以富铁、锰方解石、白云石 为主。

柿竹园砂卡岩型矿床,成矿地质体为千里山碱长花岗岩体,沿岩体与泥盆系碳酸盐岩接触带发育多处大规模砂卡岩型钨多金属矿,包括柿竹园(王昌烈等,1987;毛景文等,1998)、金船塘(刘晓菲等,2012)、妹子垅等,外围分布一些铅锌银锡矿床,如东坡(武丽艳等,2009)、枞树板(张怡军,1996)等。柿竹园砂卡岩长1000~1200m,宽600~800m,最





图1 湘南地区地质矿产简图

Fig. 1 Simplified geological map of the southern Hunan Province

大出露标高 900m(图 2b)。砂卡岩中广泛发育碱交代脉(程 细音等, 2012; 祝新友等, 2015a), 中央为花岗岩, 边部为钾 长石-萤石,两侧发育矽卡岩化。碱交代脉体由岩体伸出的 岩枝、岩脉逐级演化而成。远离岩体,脉中的花岗岩变薄、消 失,转变为钾长石-萤石-白钨矿-磁铁矿脉。碱交代网脉只发 育于矽卡岩或砂卡岩化大理岩中,不进入岩体,说明隐爆作 用发生时岩浆并未固结,其结构显示出浆液过渡态流体成因 特点。共划分出3个成矿阶段:1) 矽卡岩阶段, 与早阶段碱 交代脉相对应, 矿物组合包括岩浆组分的斜长石 (An = 30 ~70)、钾长石、石英,热液作用形成的石榴子石、单斜辉石、 硅灰石、符山石、钾长石、萤石和少量黑钨矿、石英、磁铁矿 等;2) 退变质氧化物阶段, 与晚阶段碱交代脉相对应, 矿石 矿物为白钨矿、磁铁矿、辉钼矿、辉铋矿、锡石、黝锡矿等,脉 石矿物为石英、钾长石、萤石、阳起石、绿帘石等;3)硫化物 阶段,包括外围分布的一些铅锌银锡矿床,以及在砂卡岩中 分布的不规则脉状、囊状硫化物矿体,主要矿物组合为磁黄 铁矿、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、毒砂、黝铜矿等,含 少量锡石、黝锡矿等,脉石矿物主要是萤石、石英、绢云 母等。

2 石英脉型钨矿、砂卡岩型钨矿床成矿流体 的性质差异

2.1 岩浆性质以及浆液过渡态流体的差异性

一般认为,形成石英脉型、砂卡岩型钨矿床的岩浆岩相 同,只是沉积岩围岩性质不同导致矿化类型的差异,砂卡岩 型与碳酸盐岩围岩有关,脉型钨矿与碎屑岩围岩有关(徐克 勤,1957)。最近的研究发现,钨矿床的成矿地质体为碱长 花岗岩(祝新友等,2012a),岩浆演化晚期发生大规模液态 分异作用,在岩体顶部常分异出浅灰白色细粒花岗岩相(钠 长石花岗岩),二者之间存在不混溶关系。

2.1.1 两类成矿系统对应的岩浆岩特征

瑶岗仙的两类岩浆岩均为碱长花岗岩,主要矿物成分相同,均含有两种碱性长石,结构相似,但副矿物组合不同,矿物结晶顺序有异,对应的成矿作用也不同。

中细粒灰白色碱长花岗岩(γa),岩体的主体,是石英脉 型钨矿化的成矿地质体,含钨石英脉都分布于该花岗岩的西 北侧。岩体中发育岩浆岩型钨锡铌钽矿化和云英岩型矿化。 矿物结晶顺序为钠长石→钾长石→石英→白云母,富 F 白云 母结晶晚,显示体系富含挥发份(Teale and Lottermoser,



图 2 瑶岗仙、柿竹园矿床地质剖面简图

(a) 瑶岗仙矿床成矿分带示意图;(b) 柿竹园矿床 IX 排纵剖面简图

Fig. 2 Schematic model showing the genesis of the Yaogangxian deposit (a) and the geological section of the Shizhuyuan deposit (b)

1987)。含钨石英脉两侧云英岩化总体较弱,与矽卡岩型钨 矿床相比,水/岩比值低,成矿体系相对封闭,岩浆中富 Si 和 成矿元素,相对贫挥发份,贫 K。

细粒浅灰白色碱长花岗岩(γb)分布于岩体东南角,楔 形状分布于岩体与泥盆系砂岩之间,砂岩及灰岩中发育砂卡 岩型矿化。岩体边部受围岩同化混染(祝新友等,2012b), 是砂卡岩型矿化的成矿地质体。矿物结晶顺序为钠长石→ 石英→钾长石→白云母,与柿竹园的千里山岩体相似。岩浆 晚期成矿流体富 K、富挥发份。细粒白色碱长花岗岩(γb)与 主体灰白色碱长花岗岩(γa)间界线明显,无烘烤边、冷凝边、 蚀变等现象,属同期侵入体,为岩浆不混溶关系。穿插于碱 长花岗岩(γa)中的白色细粒花岗岩脉呈弯曲状,显示在脉体 贯入时碱长花岗岩(γa)并未完全固结。

2.1.2 浆液过渡态流体的矿物组合特征

两类矿化均与岩浆晚期分异形成的浆液过渡态流体有 关,在脉型钨矿床中,这类流体直接形成云英岩析离体、云英 岩脉,主要矿物组合为钠长石+钾长石+石英+黄玉+白云 母+萤石+富铁锰方解石+黑钨矿+辉钼矿。而在矽卡岩 型矿床中,以柿竹园为代表,形成的是钾长石萤石脉(碱交代 脉),脉体中央花岗岩矿物组合为斜长石(中长石-更长石)+ 石英+钾长石,边部热液矿物组合为钾长石+萤石+石英+ 黑钨矿。

这种矿物组合差异也说明了砂卡岩矿床的浆液过渡态 流体富 K、Ca,F;而脉型钨矿的流体相对富 Na、贫 Ca,且流体 中 CO₂含量更高。

2.1.3 熔流包裹体特征

系统的流体包裹体观察发现,作为成矿地质体的碱长花 岗岩中富含很多熔融包裹体和熔流包裹体。与宏观地质现 象相对应,两类矿化系统中与浆液过渡态流体有关岩石中均 发育大量的熔流包裹体,相比花岗岩,熔流包裹体数量更多 (图 3a, b, d, e),其中含有更多的水和挥发份。

在脉型钨矿的云英岩析离体以及云英岩脉中,熔流包裹 体普遍(图 3a, b),个体大,成分相对简单,固相的为硅酸盐 (图 3a, b)。从花岗岩岩浆→云英岩岩浆,包裹体中气液组 分增多,其中富含 CO₂,常出现 CO₂液相。很多包裹体的固相 部分脱玻化,在一部分包裹体中,固相物形态良好(图 3b)。

砂卡岩型矿床中,碱交代脉核部的花岗岩、及钾长石萤 石边内,也富含大量熔流包裹体,这些包裹体个体较小,常含 有多个固相物,加热至500℃不溶解(图3d)。与之共生同期 气液包裹体较少,大部分为次生包裹体,线形分布。赵劲松



图 3 流体包裹体显微特征

(a,b)云英岩析离体中的熔流包裹体,瑶岗仙;(c)石英脉中的 富 CO₂三相包裹体,瑶岗仙;(d)花岗岩脉石英中的熔流包裹体, 柿竹园;(e)砂卡岩中萤石内的流体包裹体,含不溶解固相物以 及 NaCl 子晶,柿竹园;(f)与白钨矿共生的萤石中的含方解石子 晶流体包裹体,柿竹园

Fig. 3 Photographs of the fluid inclusions from Yaogangxian and Shizhuyuan tungsten deposits

和 Newberry(1996)在柿竹园的石榴子石中也发现很多熔融 包裹体和熔流包裹体。

2.2 成矿流体性质的差异性

与岩浆和浆液过渡态流体相比,两类钨矿化系统的成矿 流体的差异更多地体现在气液包裹体或岩浆期后热液的特 征方面。

2.2.1 流体包裹体一般特征

脉型钨矿成矿系统:无论是碱长花岗岩、云英岩析离体、 云英岩脉、石英脉等矿化体,其流体包裹体均以富含 CO₂为 特点,常见富 CO₂三相包裹体(图 3c)。盐度适中,一般不出 现子晶,也不发育沸腾现象的流体包裹体组合。与不发育多 个成矿阶段相对应,气液型流体包裹体没有明显系统的演化 或分带。加温时,绝大部分气液两相包裹体均一至液相,显 示出成矿压力较大。

砂卡岩成矿系统:代表砂卡岩阶段的石榴子石、辉石的 萤石中发育熔流包裹体和流体包裹体,有时其中还含有石盐 子晶(图 3e),这也支持砂卡岩阶段形成于浆液过渡态流体。 流体包裹体气液比高,多均一至气相,常见石盐子晶,有些含 有细粒硫化物。在退变质氧化物阶段,萤石中的流体包裹体 内,气液比降低,常见方解石子晶(图 3f)。在砂卡岩阶段或 是退变质氧化物阶段,常见沸腾的流体包裹体组合。富 CO₂ 三相包裹体较少,主要见于似伟晶岩、条带状符山石-硅灰石 矽卡岩和早阶段碱交代脉中,这类岩石形成于隐爆发生之前 或刚刚发生时,CO₂还没有来得及完全逸失,退变质阶段及其 后形成的矿石中不发育。

2.2.2 温度、盐度特征

虽然人们大都认为无论是石英脉型或是砂卡岩型,均形 成于高温热液环境,但到目前为止,石英脉型钨矿床所测定 的流体包裹体均一温度不高,主要集中分布于200~350℃范 围内,冷冻盐度一般在2%~8% NaCleqv。脉型矿床中,花 岗岩、云英岩析离体和云英岩脉中,与熔融包裹体或熔流包 裹体共生的气液包裹体均一温度和盐度与石英脉相似。不 同脉型矿床盐度-温度数据范围相似,如图4a。其中瑶岗仙、 柿竹园矿床的数据自测,冷热台型号Linkam THMS600,冰点 和均一温度数据精度分别为±1℃和±2℃。

砂卡岩型矿床温度跨度很大,流体包裹体均一温度550 ~120℃,盐度2%~35% NaCleqv,经历了沸腾、流体混合过 程(图4b)。这种演化特点,在柿竹园、黄沙坪以及瑶岗仙和 尚滩砂卡岩型钨矿床中均相似。

2.2.3 气液相成分

气液相成分测试在中国科学院地质与地球物理研究所 包裹体研究实验室完成。脉型钨矿床成矿流体富含 CO₂,盐 度相对低,拉曼光谱分析也显示出脉型钨矿床富 CO₂的性 质。相比之下,砂卡岩型钨矿床流体贫 CO₂,富 CO₂三相包裹 体仅少量见于花岗岩及早期砂卡岩中。群包裹体的气液相



图4 瑶岗仙钨矿、柿竹园钨矿床流体包裹体盐度-均一温度图解

(a)石英脉型钨矿,钨矿数据来源:西华山(魏文凤邓, 2011a)、淘锡坑(宋生琼等, 2011)、盘古山(王旭东等, 2010);(b)柿竹园砂卡岩型 钨矿

Fig. 4 The homogenization-salinity diagram of the fluid inclusion in Yaogangxian (a) and Shizhuyuan (b)

表1 瑶岗仙矿床包裹体液相化学成分分析结果

Table 1 The composition of the fluid inclusion in W-bearing quartz vein, Yaogangxian deposit

序号	样品号	取样位置	矿物	液相成分(×10 ⁻⁶)						
				F -	Cl -	SO4 ²⁻	Na ⁺	K +	Mg ^{2 +}	Ca ^{2 +}
1	YGC214B		石英	0. 201	1.68	2.06	2.47	1.12	-	0. 225
2	YGC34A	13 中段 506 [#] 脉	石英	0.114	6.48	2.29	8.13	0.87	-	0. 225
3	YGC58	17 中段 505 脉	石英	0.087	6.63	1.37	7.26	1.38	-	0.225
4	YGC70	19 中段 230 脉	石英	0. 228	3.60	0.92	4.51	0.71	-	0. 225
5	YGC135	23 中段 501 脉	石英	-	5.37	0.96	5.72	1.10	0.042	0.375
6	YGC149	26 中段 501 脉	石英	0.285	1.64	4.80	3.52	1.40	-	0.264
21	YGC64	含白钨矿砂卡岩	萤石	-	-	120	0.78	7.80	-	-
22	YGC65	含白钨矿矽卡岩	萤石	-	-	75	0.33	2.10	-	-

注:"-"表示未检出结果

成分分析显示(表1),两类矿床成矿流体的性质差异很大, 其中,K⁺/Na⁺比值完全不同,脉型钨矿床 K⁺/Na⁺ <1, 砂卡 岩型钨矿 K⁺/Na⁺ >1, 这与前者出现白云母, 后者出现钾长 石的矿物组合相呼应。

虽然缺乏 Ca²⁺含量数据,但从矽卡岩型钨矿床中退变质 氧化物阶段出现方解石子晶说明,在 CO₂含量显著低的情况 下,流体具有很高的 Ca²⁺浓度;相比之下,瑶岗仙脉型钨矿床 中碳酸盐矿物高度富含 Fe、Mn,方解石、白云石中 FeO、MnO 含量能达到 10% ±。这就能很好地解释为什么脉型钨矿出 现的钨矿物为黑钨矿,而矽卡岩型钨矿出现的是白钨矿。

2.3 成矿流体的演化特征

瑶岗仙脉型钨矿床成矿演化阶段较简单,包括岩浆阶段 和热液阶段(祝新友等,2015b),石英脉主要形成于热液阶 段,脉体间基本无穿切,进一步的演化关系不明显,流体包裹 体均一温度、盐度分布集中,无明显演化过程(图4b)。表现 在流体包裹体的特征上,石英脉纵深1300m范围内温度、盐 度无显著变化,分布于一个较小的范围内,分带也不明显,这 与瑶岗仙脉型钨矿床中不明显的矿物分带相对应(陈依壤, 1981,1988;林新多等,1986,1987)。

与此特点不同,柿竹园砂卡岩型矿床中,与多成矿阶段 相对应的流体演化过程清晰,从岩浆→热液过程,砂卡岩阶 段→退变质氧化物阶段→硫化物阶段,成矿流体经历了明显 的浆液过渡态流体→岩浆热液、高温→低温、高盐度→低盐 度的演化过程。花岗岩中发育熔融包裹体;砂卡岩阶段,高 温、高盐度对应着熔流包裹体、气液包裹体以及沸腾包裹体 组合,温度一般在 500℃以上,盐度达到 20% 以上,常见含 NaCl 子晶的流体包裹体,此时岩浆并未固结,碱交代脉的中 央发育花岗岩;退变质氧化物阶段,均一温度下降至 250 ~ 450℃,盐度随之降低,体系中具有极高含量的 Ca²⁺,与大规 模白钨矿沉淀相对应;硫化物阶段,更多大气降水参与,成矿

表 2 瑶岗仙钨矿田石英和流体包裹体氢氧同位素组成

Table 2 The δ^{18} O values of the quartz and δ D value of the fluid inclusion, Yaogangxian depsoit

序号	样品号	取样位置	标高(m)	$Th(\ ^{\circ }C)$	$\delta D_{SMOW}(\%)$	$\delta^{18} O_{Tar{B}}(\%)$	$\delta^{18}O_{H_2O}(\%)$
1	YGC214B	山顶地表(3 中段)	1370	350	- 53. 8	14.4	8.60
2	YGC34A	13 中段 506 [#] 脉	950	350	- 57. 2	13.9	8.10
3	YGC58	17 中段 505 脉	780	350	- 57. 5	13.3	7.50
4	YGC70	19 中段 230 脉	700	350	- 59. 7	12.4	6.60
5	YGC135	23 中段 501 脉	540	350	- 59. 9	13.2	7.40
6	YGC149	26 中段 501 脉	420	350	- 58. 8	12.8	7.00
7	YGC192	19 中段杨梅岭 172 脉	700	350	- 58. 3	13.6	7.80
8	YGC202	19 中段杨梅岭 601 脉	700	350	- 55. 8	13.8	8.00
9	YGC206	19 中段杨梅岭 601 脉	700	350	- 54. 7	12.7	6.90
10	YGB207	19 中段杨梅岭 180 脉	700	350	- 56. 8	12.9	7.10
11	YGC	碱长花岗岩I				11.8	
12	YGC	碱长花岗岩 I				11. 1	

流体温度、盐度进一步下降,均一温度一般 < 250℃,盐度 < 10% NaCleqv。以柿竹园为例,其盐度-温度演化曲线见图4b。

2.4 H、O 同位素地球化学特征

实验由核工业地质分析测试中心完成;瑶岗仙矿床取样 对象为黑钨矿石英脉,分析矿物为石英;氧、氢同位素分析方 法分别参见行业标准《DZ/T 0184.13—1997 硅酸盐及氧化物 矿物氧同位素组成的五氟化溴法测定》、《DZ/T 0184.19— 1997 天然水中氢同位素锌还原法测定》。测定质谱仪型号: MAT-253。δ¹⁸O 为矿物分析结果,δD 为流体包裹体分析结 果。热液水的δ¹⁸O 值由 1000Inα_{Q-H2}0 = 3.38 × 106/T² - 2.90 计算。测试结果见表 2,两类矿床成矿流体来源与演化机制 有所不同,其同位素组成特征差异较明显。

2.4.1 石英δ¹⁸O 值和流体包裹体δD 值

瑶岗仙石英脉型钨矿系统的 H_xO 同位素测定,测定矿 物为石英。石英的δ¹⁸O = 12.4‰~14.4‰,流体包裹体的δD = -59.9‰~-53.8‰,变化范围都很小。由于含钨石英脉 的均一温度分带不显著,因此取成矿温度350℃,可计算得到 平衡水的δ¹⁸O_{H20}值为6.6‰~8.6‰,均处于岩浆水的范围 内,南岭地区脉型钨矿床石英的δ¹⁸O 值基本都与此相当。 2.4.2 石英δ¹⁸O 值的空间变化

垂向上,自上而下,3、13、17、19、23、26 中段石英的δ¹⁸O 值分别为 14.4‰、13.9‰、13.3‰、13.1‰、13.2‰、12.8‰, 逐渐呈下降趋势。水平方向上,随着靠近岩体,自外而内,石 英的δ¹⁸O 值也略有降低。这种变化趋势显然不能用外来大 气降水的参与来解释,由于温度分带不明显,正常情况下大 气降水的参与只会导致近地表样品δ¹⁸O 值的降低,除非大气 降水自下部某位置加入。因此,引起石英脉型钨矿δ¹⁸O 值变 化范围很小的原因,是单一岩浆热液来源流体作用的结果, 并不存在显著的外来水体的参与。

2.4.3 成矿流体 δ¹⁸O、δD 特征

矽卡岩型钨矿的氧同位素组成明显不同于石英脉型钨

在 δD-δ¹⁸O 图解(图 5)中,脉型矿床样品集中分布于岩 浆水区间,单一来源于岩浆。而柿竹园砂卡岩型矿床样品分 散,涵盖岩浆水与大气降水。砂卡岩阶段为岩浆来源,铅锌 硫化物阶段表现为混合水的特点,成矿晚期的萤石石英脉则 完全具大气降水的性质。

3 讨论

有关两类钨矿床的流体包裹体研究很多,成矿热液性质 的差异性也很明显,不仅来源不同,成矿演化过程也不同。

3.1 最初岩浆性质的差异性

长期以来,南岭钨矿成矿模型的认识一直沿用徐克勤 (1957)的观点,即砂卡岩型与石英脉型钨矿床类型不同是由 同一侵入体作用于不同性质沉积岩围岩的结果,当岩浆的围 岩为碳酸盐岩时,形成砂卡岩型矿床,围岩为碎屑岩是,则形 成脉型钨矿。

对瑶岗仙、黄沙坪、栗木等钨多金属矿床成矿地质体的 研究发现,矿区碱长花岗岩浆发生了强烈的液态分异(不混 溶)作用,在岩体顶部常形成一类粒度更细、颜色更浅的碱长 0

-20







花岗岩,如钠长石花岗岩。在瑶岗仙矿区,岩体东南侧接触 带楔状产出浅灰白色细粒碱长花岗岩(yb),分布于砂卡岩 型矿床之下。石英脉远离这类花岗岩,产于作为岩体主体的 灰白色中细粒碱长花岗岩(ya)NW 接触带。因此,两类矿床 的成矿地质体即成矿花岗岩并不相同。在瑶岗仙矿区,石英 脉型、砂卡岩型矿床的成矿地质体分别为灰白色碱长花岗岩 (ya)和浅灰白色碱长花岗岩(yb)。

岩浆性质的差异直接导致晚期成矿的浆液过渡态流体 的差异性。初步的研究显示,在脉型钨矿床中,碱长花岗岩 与围岩同化混染程度低,或不发生同化混染作用,岩浆低 Ca。相对砂卡岩型矿床的岩浆而言,岩浆相对贫水和挥发 份,导致晚期的成矿流体水含量相对少,成矿作用的水/岩比 值较低,蚀变相对弱。在砂卡岩型钨矿床中,成矿碱长花岗 岩受到碳酸盐岩强烈的同化混染作用,岩浆边部以及分异产 生的浆液过渡态流体富 Ca、S,富水和挥发份(祝新友等, 2012b)。

3.2 热液流体来源的差异

图 6 是部分石英脉型钨矿床及柿竹园砂卡岩型矿床石 英δ¹⁸O 值分布直方图。西华山、梅子窝、淘锡坑石英脉型钨 矿数据分别引用自魏文凤等(2011a)、林小明等(2008)、宋生 琼等(2011),柿竹园数据引自徐文炘等(2002)。

脉型钨矿床石英的 δ^{18} O 值变化范围都较小, δ^{18} O 值一 般在 11‰~14‰之间。如江西黄沙(冯志文等, 1989)、大吉 山(庄龙池等, 1991)、秘鲁 Pasto Buena (Landis and Rye, 1974)、韩国 Weolag 钨矿(So *et al.*, 1983)等。多阶段演化特 征不显著,成矿温度无系统变化,计算的平衡水具有岩浆水 特点,成矿流体具有比较单一的岩浆来源。取自花岗岩和石 英脉中石英的 δ^{18} O 值相似,在江西大吉山钨矿床分别为 11.2‰~12.9‰、10.6‰~12.3‰(庄龙池等, 1991),在江西



图 6 石英脉型钨矿床的石英以及柿竹园砂卡岩型矿床 矿物 δ¹⁸ Ο 值分布直方图

Fig. 6 Histogram of the δ^{18} O value of quartz from quartzvein type and skarn type tungsten deposits

西华山钨矿床分别为 δ^{18} O = 11.5% ~ 12.7% (陈振胜和张理 刚,1990)、11.5% ~ 13.2% (魏文凤等,2011a),也说明形成 石英脉的流体应该具有岩浆水的特性,外来物质尤其是大气 降水的参与度很低。同时,成矿岩体、云英岩以及石英脉中 石英 δ^{18} O、 δ D 值总体变化范围都很小,脉旁围岩蚀变较弱, 说明成矿体系的水/岩比值较低。这种低水/岩比的情况在 澳大利亚 Cleveland 云英岩型锡矿(Jackson *et al.*,2000)、韩 国 Weolag 钨矿(So *et al.*,1983)美国 Boulder County 石英脉 型钨矿(Rice *et al.*,2001)中均有体现。

相比之下,砂卡岩型矿床的成矿物质和成矿流体的来源 复杂得多。碳酸盐岩对岩浆的同化混染作用向岩浆添加了 大量 Ca 质以及部分的 S,导致岩体边部以及晚期形成的碱交 代脉体中钠/斜长石 An 值升高,并引起砂卡岩型锡钨多金属 矿床 δ^{34} S 值的偏高,促进了其中亲硫物质的富集,是黄沙坪 矿床 δ^{34} S 围绕成矿花岗斑岩体形成分带的主要原因(祝新友 等,2013b)。石英 δ^{18} O 值变化很大,换算成平衡水的 δ^{18} O_{指20} 值范围更大,早阶段以岩浆水为主,晚阶段以大气降水为主。 成矿物质大量沉淀的退变质-氧化物阶段,正是两类流体大 规模混合导致流体性质发生迅速变化之时。矿床中蚀变规 模大, δ^{18} O 值变化大,显示成矿作用的高水/岩比值特性。

3.3 岩浆期后热液流体的性质及成矿流体演化过程的差 异性

两类钨矿床成矿流体来源不同,流体性质及其演化过程

表 3 脉型钨矿与矽卡岩型钨矿成矿流体的差异性比较

Table 3 The characteristics of the ore forming fluid of the vein type and skarn type tungsten deposits

类型	脉型	矽卡岩型				
岩浆流体	碱长花岗岩 γa,相对贫挥发份	碱长花岗岩 yb,富水、富挥发份				
浆液过渡态流体	富 Si 质	富 K,形成钾长石化				
热液流体						
温度、盐度	$150\sim\!350^\circ\!\!\mathrm{C}$, 2% $\sim\!8\%\mathrm{NaCleqv}$	$100\sim550^\circ\!\mathrm{C}$, 2% $\sim35\%$ NaCleqv				
CO_2	常见富 CO2 三相包裹体	少见,贫 CO2				
子矿物	无	砂卡岩阶段,石盐;氧化物阶段,方解石				
Na + /K +	>1	<1				
pH 酸碱性	白云母稳定区,偏酸性	早阶段钾长石稳定区,偏碱性;硫化物阶段,绢云母稳定区,偏酸性				
流体来源	δ ¹⁸ 0变化小,水来自岩浆	δ ¹⁸ 0变化大,早阶段为岩浆水;中、晚阶段有大量大气降水参与				
水/岩比值	低	高				
隐爆及沸腾现象	无隐爆,无明显沸腾现象	大规模隐爆,砂卡岩阶段沸腾现象明显				

也不相同。他们均经历了碱长花岗岩浆分异形成的浆液过 渡态流体,演化至热液阶段,但流体成分尤其是热液流体成 分差异明显。

脉型钨矿体系,无论是岩浆岩、云英岩或是石英脉,包裹体的气液部分均富含 CO₂。流体包裹体特征较简单,温度、 盐度的变化范围较小且无规律性。成矿流体未经历明显降 温演化过程,对应在地质特征上,不发育多成矿阶段,缺乏明 显的物质成分分带和石英脉均一温度的垂向分带,部分矿床 还出现逆向分带(康永孚,1959;黎彤,1959;任英忱等, 1986;宋宏邦和孙振家,2000;宋宏邦等,2002)。在均一温 度-盐度图解中,包括瑶岗仙(王巧云等,2007)、西华山(魏 文凤等,2011b)、淘锡坑(宋生琼等,2011)等不同矿床大体 相似,数据点集中分布,无明显的演化路径或降温混合过程 (图 4a)。对脉型矿床系统的地质地球化学研究说明,这类 矿床成矿系统是相对封闭的(祝新友等,2013b)。

与此相对应的是, 砂卡岩型钨矿经历了多阶段演化过 程,发生了大规模流体混合,温度、盐度大幅度降低。这一过 程中,成矿系统的大规模隐爆,压力释放导致流体的沸腾,且 隐爆发生于岩浆固结之前,引起流体(包括岩浆)中 CO2释 出,成矿流体 pH 值相对高,形成大规模碱交代作用(钾长石 化)。同时,大规模隐爆作用形成了广泛的隐爆角砾岩和网 脉,并沟通了岩浆体系与地下水体系。大气降水在中晚成矿 阶段的大量参与导致环境迅速降温、降压和流体稀释,是金 属物质成矿富集的重要机制。砂卡岩阶段,成矿流体主要来 自岩浆且具有浆液过渡态流体性质,温度>450℃,盐度> 30% NaCleqv,流体包裹体中见有石盐子晶。退变质氧化物 阶段,温度450~250℃,盐度<15% NaCleqv,有大气降水参 与成矿作用;流体包裹体中出现方解石子矿物,显示出体系 $P_{\rm co}$,较低的情况下,溶液中的 Ca²⁺含量达到很高的水平,是 白钨矿沉淀的重要原因。实验发现,影响黑钨矿与白钨矿平 衡的主要原因是热液体系中的 Ca/Fe 或 Ca/Mn 比值(Wood and Samson, 2000)。硫化物阶段,温度 < 250℃,盐度 < 10%

NaCleqv,温度、盐度进一步降低,成矿流体大量来自大气降水。温度-盐度图解能清晰反映出岩浆水与大气降水混合过程(图2b)。

3.4 引起两类钨矿床成矿流体差异性的原因分析

3.4.1 两类钨矿性质的差异性总结

综上所述,两类钨矿床成矿流体差异性较明显,表现在 流体来源、性质、演化过程等各个方面(表3)。这种差异从 岩浆晚期阶段就开始了,随着演化的深入,差异性越来越 明显。

3.4.2 引起两类钨矿成矿流体差异性的原因分析

两类钨矿床成矿流体的差异性自岩浆阶段就开始了,二 者的成矿地质体略有不同。石英脉型钨矿有关岩浆挥发份 相对偏低,分异程度相对差,大量的成矿物质分散于岩浆中。 在花岗岩中常见岩浆晚期形成的黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、闪 锌矿、黄铜矿等作为副矿物存在。形成砂卡岩型矿床的岩浆 更加富含挥发份,分异更完全,除石榴子石外,花岗岩一般不 发育黑钨矿、硫化物等副矿物。

围岩岩性的影响更为深远,这种影响开始于岩浆同化混 染作用,热液交代作用更加剧了热液成分的变化。脉型矿床 中,碎屑岩围岩对岩浆及热液影响较小,同化混染不明显,蚀 变也较弱,岩浆演化分异形成的热液成分相对稳定。部分以 碳酸盐岩为围岩的脉型钨矿床,如广东乐昌和尚田(肖光铭 和邸文,2011)、广西栗木(邓贵安等,2012)等,可能由于岩 浆中热液挥发份相对少,这种同化混染和交代作用也相对 弱,没有形成砂卡岩矿化。砂卡岩型矿床沉积岩围岩为碳酸 盐岩,成矿岩浆更加富含挥发份,易于发生大规模同化混杂 作用(祝新友等,2012b)与砂卡岩化,改变了岩浆和热液的 成分,如岩浆中硫化物δ³⁴S值、斜(钠)长石 An 值增高。碳 酸盐岩的存在,也是外围铅锌得以聚集成矿的重要原因。

大规模隐爆作用是导致两类钨矿成矿流体巨大差异的 更直接原因。虽然石英脉型矿床也因水压致裂形成含矿断 裂系统,但这种破裂规模较小,对成矿流体的影响相对小,无 明显的沸腾现象。砂卡岩型矿床则不然,正是由于碳酸盐岩 围岩的原因,早期的砂卡岩化(条带状符山石石榴子石砂卡 岩)形成的 CO₂聚集导致体系内部压力 >> 上覆岩层的静岩 压力,引起大规模隐爆,形成范围广泛的网脉甚至角砾。进 而导致:1)隐爆引起的剧烈沸腾,导致 CO₂逸失,环境 pH 值 升高,盐度增高,流体包裹体中广泛出现 NaCl 子晶;2)隐爆 进一步促进了渗滤交代作用,形成大规模砂卡岩化,进而改 变流体的成分,在氧化物阶段来自围岩溶解的 Ca²⁺聚集于流 体,是白钨矿沉淀的主要原因;3)隐爆连通了岩浆体系与地 下水体系,导致大气降水大规模参与成矿作用,进而引起温 度、盐度的降低;4)岩浆水与大气降水的相互作用,促进了成 矿作用的多阶段演化过程,温度、盐度、成分以及环境条件发 生系统性的变化,形成空间分带。

4 结论

石英脉型与砂卡岩型钨矿床成矿流体具有明显不同的 性质,表现在流体来源、演化过程等各方面。成矿作用均开 始于碱长花岗岩晚期的液态分异,经浆液过渡态流体,至岩 浆期后热液阶段,但其差异性自岩浆晚期阶段就开始了,至 热液阶段,差异性更加显著。

脉型钨矿成矿物质和成矿流体具有较单一的岩浆来源, 无明显外来成矿物质和流体的加入。在碱长花岗岩和云英 岩(析离体和脉)中,均常见熔流包裹体,云英岩中的熔流包 裹体气液部分含量更高,逐渐向流体包裹体演化。从岩浆晚 期至热液阶段,流体包裹体均一温度主要集中于 150 ~ 350℃,盐度 2% ~8% NaCleqv,流体富 CO₂、Na⁺/K⁺ >1。除 岩浆至热液演化过程外,热液阶段的演化进程不明显。包括 花岗岩、蚀变岩、石英脉等,石英的δ¹⁸O 值相似,成矿体系的 水/岩比值较低。

砂卡岩型钨矿成矿花岗岩浆受碳酸盐岩同化混染的影响,Ca、S含量增高。与多成矿阶段相对应,成矿流体温度、 盐度 跨度大,均一温度 100 ~ 550℃,盐度 2% ~ 35% NaCleqv。由于大规模隐爆作用发生于岩浆固结之前,成矿 流体的沸腾导致岩浆晚期阶段及砂卡岩阶段热液中高盐度、 低 CO₂,引起环境呈弱碱性,发生广泛钾长石化,成矿流体 Na⁺/K⁺ <1,流体具有岩浆水的性质,流体包裹体中存在 NaCl 子晶。退变质氧化物阶段,温度、盐度迅速降低,均一温 度 250 ~ 450℃,盐度 <15% NaCleqv,大气降水大规模参与成 矿体系,在流体包裹体中出现 CaCO₃子晶,流体中高度富含 Ca²⁺,是导致大规模白钨矿沉淀富集的主要机制。硫化物阶 段,均一温度 <250℃,盐度 <10% NaCleqv,温度、盐度进一 步降低,成矿流体中大气降水成分更高,成矿环境向弱酸性 转变。

引起两类钨矿成矿流体差异性的主要原因包括:1)岩浆 性质略有不同;2)沉积岩围岩岩性不同的影响,尤其是碳酸 盐岩的存在对形成矽卡岩的深远影响;3) 隐爆作用的强烈程 度不同,大规模隐爆作用引发的成矿流体沸腾及温度、盐度、 成分和环境条件的系统变化,是导致两类钨矿流体显著差异 性的直接原因。

致谢 野外工作得到了何小平、潭艺发、喻平等地质专家的热忱帮助;王莉娟全面审阅、修改了初稿;审稿专家提出了 宝贵意见;在此一并致以谢意。

References

- Chen YR. 1981. Geological characteristics and prospecting criteria of Yaogangxian vein-tungsten deposit. Geology and Prospecting, 17 (1): 25-30 (in Chinese)
- Chen YR. 1988. Geological and geochemical characteristics and diagenetic-minerogenetic processes of Yaogangxian granite. Mineral Resources and Geology, 2(1): 62 – 72 (in Chinese with English abstract)
- Chen ZS and Zhang LG. 1990. Hydrogen and Oxygen isotope study on altered rocks and it's geological significance-with the example of Xihuashan tunsten ore deposit. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 5 (4): 69 - 79 (in Chinese with English abstract)
- Cheng XY, Zhu XY, Wang YL, Li ST and Han Y. 2013. Research on the alkali metasomatic veins in skarn of the Shizhuyuan W-Sn polymetallic deposit. Geology in China, 39(4): 1023 - 1033 (in Chinese with English abstract)
- Deng GA, Wu JW, Wang NS and Lin DS. 2012. Geological characteristics of Sangehuangniu granite-type tungsten-tin deposit in the Limu ore field. Mineral Resources and Geology, 26(1): 1-6 (in Chinese with English abstract)
- Dong SH, Bi XW, Hu RZ, Chen YW and Chen H. 2011. Characteristics of ore-forming fluid in Yaogangxian quartz-vein wolframite deposit, Hunan Province. Journal of Mineralogy and Petrology, 31(2): 54 – 60 (in Chinese with English abstract)
- Feng ZW, Xia WH, Zhang ZT and Chen ZY. 1989. Geological characteristics of the Huangsha vein-type tungsten deposit and a discussion on the property of its ore-forming fluid, Jiangxi. Earth Science, 14(4): 423 - 432 (in Chinese with English abstract)
- Hsu KC. 1957. Discovery of pyrometasometic scheelite deposits near a wolframite-producing district in southern China, and a discussion about the origin of these two classes of deposits. Acta Geologica Sinica, 37(2): 117 – 151 (in Chinese with English abstract)
- Hua RM and Wang DH. 2012. Clarification of some basic concepts concerning the granite-related mineralization. Mineral Deposits, 31 (1): 165 - 175 (in Chinese with English abstract)
- Huang HL, Chang HL, Fu JM, Wang XW and Li TY. 2006. Formation pressure of wolframite-vein deposits and emplacement depth of related granite in Xihuashan, Jiangxi Province. Mineral Deposits, 25 (5): 562-571 (in Chinese with English abstract)
- Huang HL, Chang HL, Li F, Zhang CH, Tan J and Zhou Y. 2012. A comparative study of fluid inclusions from coexisting transparent minerals and opaque minerals in Xihuashan tungsten deposit. Mineral Deposits, 31(6): 1171 – 1183 (in Chinese with English abstract)
- Huang WL. 1989. Geology and chemistry of ore forming fluid of Dongpo polymetal filed in Hunan. Geology-Geochemistry, 17(4): 6-9 (in Chinese)
- Jackson P, Changkakoti A, Krouse HR and Gray J. 2000. The origin of greisen fluids of the Foley's zone, Cleveland tin deposit, Tasmanla, Australia. Economic Geology, 95(1): 227 - 336
- Kang YF. 1959. Geological exploration achievements and basic experience of tungsten ore in central and southern China region

within ten years. Geology and Prospecting, 10(19): 3 - 7 (in Chinese)

- Landis GP and Rye RO. 1974. Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the Pasto Buena tungsten-base metal ore deposit, northern Peru. Economic Geology, 69(7): 1025 – 1059
- Li T. 1959. Discussion on pulsating-precipitation zoning of sulfide-type tungsten deposit. Scientia Geologica Sinica, 2(10): 300 – 305 (in Chinese)
- Lin XD, Zhang DH and Zhang CL. 1986. A discussion on the property of ore-forming fluid of the wolframite quartz-vein in the Yaogangxian tungsten deposit, Yizhang County, Hunan Province. Earth Science, 11(2): 153 – 160 (in Chinese with English abstract)
- Lin XD, Zhang CL and Zhang DH. 1987. Vertical zonation of tungstenbearing quartz veins and mineralizations in Yaogangxian, Hunan. Geological Review, 33(6): 539 - 546 (in Chinese with English abstract)
- Lin XD. 1998. Geological characteristics of magma-hydrothermal transitional ore deposits. Geoscience, 12 (4): 485 - 492 (in Chinese with English abstract)
- Lin XM, Chen GN and Feng ZH. 2008. Formation of Meiziwo tungsten deposit in North Guangdong. Journal of Guilin University of Technology, 28(3): 301 – 306 (in Chinese with English abstract)
- Liu WH, Xu WX, Dai TG and Li H. 2006. Isotope geochemistry of the Yejiwei deposit in the Shizhuyuan W-Sn ore field in Hunan Province. Acta Petrologica Sinica, 22 (10): 2517 – 2524 (in Chinese with English abstract)
- Liu XF, Yuan SD and Wu SH. 2012. Re-Os dating of the molybdenite from the Jinchuantang tin-bismuth deposit in Hunan Province and its geological significance. Acta Petrologica Sinica, 28 (1): 39 - 51 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Li HY and Song XX. 1998. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W, Sn, Mo, Bi Polymetallic Deposits, Hunan Province. Beijing: Geological Publishing House, 1 – 215 (in Chinese)
- Ren YC, Cheng MX and Wang CC. 1986. Characteristics and vertical zoning of tungsten-bismuth minerals in the Pangushan quartz-vein type tungsten deposit of Jiangxi Province. Mineral Deposits, 5(2): 63 - 74 (in Chinese with English abstract)
- Rice CM, Harmon RS, Boyce AJ and Fallic AE. 2001. Assessment of grid-based whole-rock δD surveys in exploration: Boulder county epithermal tungsten deposit, Colorado. Economic Geology, 96(1): 133 - 143
- So CS, Rye DM and Shelton KL. 1983. Carbon, hydrogen, oxygen, and sulfur isotope and fluid inclusion study of the Weolag tungstenmolybdenum deposit, Republic of Korea: Fluid histories of metamorphic and ore-forming events. Economic Geology, 78 (8): 1551-1573
- Song HB and Sun JZ. 2000. Hydro fracture and the formation of the Sanjiaotan large-vein type tungsten deposit, Chuankou. Mineral Resource and Geology, 14(5): 285 – 288 (in Chinese with English abstract)
- Song HB, Huang MX, Fan ZH and Sun ZJ. 2002. Characteristics of the ore-controlling structures of the Sanjiaotan wolframite deposit and its relationships with ore formation in Chuankou, Hunan. Geotectonica et Metallogenia, 26(1): 51 – 54 (in Chinese with English abstract)
- Song SQ, Hu RZ, Bi XW, Wei WF and Shi SH. 2011. Fluid inclusion geochemistry of the Taoxikeng tungsten deposit in southern Jiangxi Province, China. Geochimica, 40(3): 237 – 248 (in Chinese with English abstract)
- Song XX and Zhang JK. 1990. Study of fluid inclusions of the Shizhuyuan-Yejiwei W-Sn-Mo-Bi-polymetallic deposit in southern Hunan. Mineral Deposits, 9 (4): 332 - 338 (in Chinese with English abstract)
- Teale GS and Lottermoser BG. 1987. Palaeozoic granites of the Umberatana region, South Australia: The role of volatiles in the crystallization of some alkaline-peralkaline granites. Geologische Rundschau, 76(3): 857 – 868
- Wang CL, Luo SW, Xu YZ et al. 1987. Geology of the Shizhuyuan Tungsten Polymetallic Deposit. Beijing: Geological Publishing House

(in Chinese with English abstract)

- Wang QY, Hu RZ, Peng JT, Bi XW, Wu LY, Liu H and Su BX. 2007. Characteristics and significance of the fluid inclusion from Yaogangxian tungsten deposit in south of Hunan. Acta Petrologica Sinica, 23(9): 2263 – 2273 (in Chinese with English abstract)
- Wang QY, Lu YF, Chen ZH, Peng XL and Xiong XF. 2012. Fluid inclusion characteristic and its geological implication of the Taoxikeng tungsten deposit, southern Jiangxi Province. Geology and Mineral Resources of South China, 28 (1): 35 – 44 (in Chinese with English abstract)
- Wang SF and Zhang QL. 1988. Overview of Ore Deposit of Shizhuyuan, Hunan Province. Beijing: Science Press, 1-132 (in Chinese)
- Wang XD, Ni P, Zhang BS and Wang TG. 2010. Fluid inclusion studies of the Pangushan quartz-vein type tungsten deposit in southern Jiangxi Province. Acta Petrologica et Mineralogica, 29(5): 539 – 550 (in Chinese with English abstract)
- Wei WF, Hu RZ, Bi XW, Su WC, Song SQ and Shi SH. 2011a. Fluid evolution in Xihuashan tungsten deposit, southern Jiangxi Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 31(2): 201 – 210 (in Chinese with English abstract)
- Wei WF, Hu RZ, Peng JT, Bi XW, Song SQ and Shi SH. 2011b. Fluid mixing in Xihuashan tungsten deposit, southern Jixangxi Province: Hydrogen and oxygen isotope simulation analysis. Geochimica, 40 (1): 45-55 (in Chinese with English abstract)
- Wood SA and Samson IM. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubility of ferberite and scheelite as a function of *T*, *P*, pH, and m_{NaCl}. Economic Geology, 95(1): 143 – 182
- Wu LY, Hu RZ, Peng JT, Bi XW, Chen HW, Wang QY and Liu YY. 2009. Carbon and oxygen isotopic compositions of Chaishan Pb-Zn deposit in the Shizhuyuan ore field and implications. Geochimica, 38 (3): 242 – 250 (in Chinese with English abstract)
- Xiao GM and Di W. 2011. Metallogenic regularity of tungsten deposits in northern Guangdong Province. Geology and Mineral Resources of South China, 27(2): 132 – 140 (in Chinese with English abstract)
- Xu WX, Chen MY, Xiao MH and Zhou YM. 2002. Isotope geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn deposits from Hunan Province. Geology and Mineral Resources of South China, 18(3): 78 – 84 (in Chinese with English abstract)
- Zhang DH. 1988. On the liquid fractionation origin of wolframite quartz veins. Geology and Prospecting, 24(4): 15 - 20 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LG. 1987. Oxygen isotopic studies of wolframite in tungsten ore deposits of South China. Geochimica, (3): 233 – 242 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YJ. 1996. Geology of Pb-Zn-Ag deposit of Zongshuban, Chengzhou County. Hunan Geology, 15(4): 199 – 203 (in Chinese with English abstract)
- Zhao JS and Newberry RJ. 1996. Novel knowledge on the origin and mineralization of skarns from Shizhuyuan. Acta Mineralogica Sinica, 16(4): 442 - 449 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL et al. 2012a. Characteristics of alkali feldspar granite in tungsten (tin) deposits of Nanling region. Geology in China, 39(2): 359 – 381 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Cheng XY and Fu QB. 2012b. Sulfur and lead isotope constraints on ore formation of the Huangshaping W-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic ore deposit, Hunan Province, South China. Acta Petrologica Sinica, 28(12): 3809 – 3822 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Cheng XY, He P, Fu QB and Li ST. 2013. Characteristics of greisen inclusions in alkali feldspar granite of Yaogangxian tungsten deposit. Mineral Deposits, 32(3): 533 – 544 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Cheng XY and Fu QB. 2014. Relative closed ore-forming in the tungsten-bearing quartz vein: A case study of the Yaogangxian, Hunan Province. Acta Geologica Sinica, 88 (5): 825 - 835 (in Chinese with English abstract)

- Zhu XY, Wang JB, Wang YL and Cheng XY. 2015a. The role of magma-hydrothermal transition fluid in the skarn-type tungsten mineralization process: A case study from the Shizhuyuan tungsten and tin polymetallic ore deposit. Acta Petrologica Sinica, 31(3): 891-905 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XY, Wang JB, Wang YL, Cheng XY, Fu QB, Li ST and Yu ZF. 2015b. The metallogenic system of quartz vein-type tungsten deposit, Yaogangxian, Hunan Province. Mineral Deposits, in press (in Chinese with English abstract)
- Zhuang LC, Lin WS and Xie TH. 1991. Stable isotope geochemistry of the Dajishan tungsten mine in Jiangxi Province. Bulletin of Yuchang Institute of Geology for Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, (16): 109 – 120 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈依壤. 1981. 瑶岗仙脉钨矿床地质特征与找矿标志. 地质与勘探, 17(1): 25-30
- 陈依壤. 1988. 瑶岗仙花岗岩地质地球化学特征与成岩成矿作用. 矿产与地质,2(1):62-72
- 陈振胜,张理刚. 1990. 蚀变围岩氢氧同位素组成的系统变化及其 地质意义——以西华山钨矿为例. 地质找矿论丛,5(4):69 -79
- 程细音,祝新友,王艳丽,李顺庭,韩英. 2012. 柿竹园钨锡多金属 矿床矽卡岩中碱交代脉研究. 中国地质, 39(4): 1023-1033
- 邓贵安,吴继炜,汪恕生,林德松.2012. 栗木矿田三个黄牛花岗岩 型钨锡矿床地质特征. 矿产与地质,26(1):1-6
- 董少花,毕献武,胡瑞忠,陈佑纬,陈恒.2011.湖南瑶岗仙石英脉 型黑钨矿床成矿流体特征.矿物岩石,31(2):54-60
- 冯志文,夏卫华,章锦统,陈紫英. 1989. 江西黄沙脉钨矿床特征及 成矿流体性质讨论. 地球科学,14(4):423-432
- 华仁民,王登红. 2012.关于花岗岩与成矿作用若干基本概念的再 认识.矿床地质,31(1):165-175
- 黄惠兰,常海亮,付建明,汪雄武,李桃叶.2006.西华山脉钨矿床 的形成压力及有关花岗岩的侵位深度.矿床地质,25(5):562 -571
- 黄惠兰,常海亮,李芳,张春红,谭靖,周云.2012. 西华山钨矿床 共生透明矿物与不透明矿物中流体包裹体的对比研究. 矿床地 质,31(6):1171-1183
- 黄伟林. 1989. 湖南东坡多金属矿田成矿流体地球化学研究. 地质 地球化学, 17(4):6-9
- 康永孚. 1959. 中南地区十年来钨矿地质勘探工作成就和基本经验. 地质与勘探, 10(19): 3-7
- 黎彤. 1959. 论硫化物型钨矿床的脉动-沉淀分带. 地质科学, 2 (10): 300-305
- 林新多,张德会,章传玲.1986. 湖南宜章瑶岗仙黑钨矿石英脉成矿 流体性质的探讨.地球科学,11(2):153-160
- 林新多,章传玲,张德会. 1987. 初论湖南瑶岗仙含钨矿脉及矿化的 垂直分带. 地质论评, 33(6):539-546
- 林新多. 1998. 岩浆-热液过渡型矿床的若干特征. 现代地质, 12 (4):485-492
- 林小明, 陈国能, 冯佐海. 2008. 粤北梅子窝钨矿成矿机理. 桂林工 学院学报, 28(3): 301-306
- 刘悟辉,徐文炘,戴塔根,李蘅. 2006. 湖南柿竹园钨锡多金属矿田

野鸡尾矿床同位素地球化学研究. 岩石学报, 22(10): 2517-2524

- 刘晓菲, 袁顺达, 吴胜华. 2012. 湖南金船塘锡铋矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义. 岩石学报, 28(1): 39-51
- 毛景文,李红艳,宋学信.1998. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地 质与地球化学.北京:地质出版社,1-215
- 任英忱,程敏清,王存昌.1986.江西盘古山石英脉型钨矿床钨铋矿 物特征及矿物的垂直分带.矿床地质,5(2):63-74
- 宋宏邦, 孙振家. 2000. 矿液致液裂与川口三角潭大脉型钨矿床的 形成. 矿产与地质, 14(5): 285-288
- 宋宏邦,黄满湘,樊钟衡,孙振家. 2002.湖南川口三角潭黑钨矿床 控矿构造特征及其与成矿的关系.大地构造与成矿学,26(1): 51-54
- 宋生琼,胡瑞忠,毕献武,魏文凤,石少华. 2011. 赣南淘锡坑钨矿 床流体包裹体地球化学研究. 地球化学,40(3):237-248
- 宋学信,张景凯. 1990. 柿竹园-野鸡尾钨锡钼铋多金属矿床流体包 裹体初步研究. 矿床地质,9(4):332-338
- 王昌烈,罗仕微 胥友志等. 1987. 柿竹园钨多金属矿床地质. 北京: 地质出版社
- 王巧云,胡瑞忠,彭建堂,毕献武,武丽艳,刘华,苏本勋. 2007. 湖 南瑶岗仙钨矿床流体包裹体特征及其意义. 岩石学报,23(9): 2263-2273
- 汪群英,路远发,陈郑辉,彭相林,熊险峰.2012.赣南淘锡坑钨矿 床流体包裹体特征及其地质意义.华南地质与矿产,28(1):35 -44
- 王书凤,张绮玲. 1988. 柿竹园矿床地质引论. 北京:北京科学技术 出版社,1-132
- 王旭东,倪培,张伯声,王天刚. 2010. 江西盘古山石英脉型钨矿床 流体包裹体研究. 岩石矿物学杂志,29(5):539-550
- 魏文凤,胡瑞忠,毕献武,苏文超,宋生琼,石少华. 2011a. 赣南西 华山钨矿床成矿流体演化特征. 矿物学报,31(2):201-210
- 魏文凤,胡瑞忠,彭建堂,毕献武,宋生琼,石少华. 2011b. 赣南西 华山钨矿床的流体混合作用:基于 H、O 同位素模拟分析. 地球 化学,40(1):45-55
- 武丽艳,胡瑞忠,彭建堂,毕献武,陈宏伟,王巧云,刘桠颖. 2009. 湖南柿竹园矿田柴山铅锌矿床的 C、O 同位素组成及其研究意 义.地球化学,38(3):242-250
- 肖光铭, 邸文. 2011. 粤北地区钨成矿规律研究. 华南地质与矿产, 27(2): 132-140
- 徐克勤. 1957. 湘南钨铁锰矿矿区中砂嘎岩型钙钨矿的发现,并论 两类矿床在成因上的联系. 地质学报,37(2):117-151
- 徐文炘,陈民扬,肖孟华,周亚敏. 2002. 湖南柿竹园钨锡多金属矿 床同位素地球化学研究. 华南地质与矿产,18(3):78-84
- 张德会. 1988. 试论石英脉型黑钨矿床的液态分离成因. 地质与勘 探, 24(4):15-20
- 张理刚. 1987. 华南钨矿床黑钨矿的氧同位素研究. 地球化学, (3): 233-242
- 张怡军. 1996. 郴州市枞树板铅锌银矿床地质特征. 湖南地质, 15 (4): 199-203
- 赵劲松, Newberry RJ. 1996. 对柿竹园砂卡岩成因及其成矿作用的 新认识. 矿物学报, 16(4): 442-449

- 祝新友,王京彬,王艳丽等. 2012a. 南岭锡钨多金属矿区碱长花岗 岩的厘定及其意义. 中国地质, 39(2): 359-381
- 祝新友,王京彬,王艳丽,陈细音,傅其斌. 2012b. 湖南黄沙坪 W-Mo-Bi-Pb-Zn 多金属矿床的硫铅同位素地球化学研究. 岩石学报,28(12):3809-3822
- 祝新友,王京彬,王艳丽,程细音,何鹏,傅其斌,李顺庭. 2013. 黑 钨矿矿床中云英岩包体及岩浆液态分异成矿研究——以湖南瑶 岗仙钨矿为例. 矿床地质,32(3):533-544
- 祝新友,王京彬,王艳丽,陈细音,傅其斌. 2014. 论石英脉型钨矿 成矿系统的相对封闭性——以湖南瑶岗仙脉型钨矿床为例. 地

质学报,88(5):825-835

- 祝新友,王京彬,王艳丽,陈细音. 2015a. 浆液过渡态流体在矽卡 岩型钨矿成矿过程中的作用——以湖南柿竹园钨锡多金属矿为 例. 岩石学报,31(3):891-905
- 祝新友,王京彬,王艳丽,程细音,傅其斌,李顺庭,于志峰. 2015b. 湖南瑶岗仙石英脉型钨矿床成矿系统. 矿床地质,待刊
- 庄龙池,林伟圣,谢廷焕. 1991.大吉山钨矿的稳定同位素地球化 学.中国地质科学院宜昌地质矿产研究所所刊(16号),109 -120