

松树岗钽铌钨锡矿床石英脉的矿物学研究

——云母和黑钨矿成分对热液成矿过程的制约

薛 荣, 王汝成, 陈光弘, 车旭东, 谢 磊, 诸泽颖

(内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

摘 要: 矿石矿物和脉石矿物的成分演化蕴含了热液成矿过程的详细信息。本文基于岩相学观察, 从云母和黑钨矿着手, 利用电子探针和 LA-ICP-MS 分析技术, 对赣东北松树岗 Ta-Nb-W-Sn 矿床的浅部热液成矿过程开展了研究。结果表明, 松树岗矿床浅部的钨锡矿体的石英脉, 从早到晚, 由深至浅, 可以划分为黑钨矿石英脉、锡石石英脉、硫化物石英脉和贫矿石英脉。4 类石英脉中都含有早期的铁锂云母和晚期的白云母与铁的氧化物集合体, 深部早期脉中的云母以铁锂云母为主, 而浅部晚期脉中的云母以白云母为主。与早期铁锂云母相比, 晚期白云母具有明显较低的 Ti、Na、Rb、Cs、W、Nb、Zn、Li₂O 含量和明显较高的 Pb、Cu、B 含量。从深部早期脉到浅部晚期脉, 云母成分存在如下演化趋势: Ti、Na、W、Nb 含量降低, Pb、Zn、Cu、Li₂O、B 含量增高。不同深度的黑钨矿石英脉中含有两种不同成分的黑钨矿, 属同一期演化早晚形成。相对于热液流体早期沉淀的黑钨矿, 晚期黑钨矿具有明显较低的 Nb、Ta、Zr、Hf、Ti、Sn、U、In、Sc 含量和明显较高的 Mo 含量和 FeO/MnO 值。云母和黑钨矿主微量元素成分的演化揭示了在松树岗矿床浅部的热液成矿早期以岩浆热液为主, 晚期由于水岩反应的加强有较多围岩物质贡献。

关键词: 云母; 黑钨矿; 热液充填; 水岩反应; 松树岗

中图分类号: P578.959

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)04-0507-14

Compositional constraints of mica and wolframite on hydrothermal ore-forming process of the Songshugang Ta-Nb-W-Sn deposit, northeastern Jiangxi

XUE Rong, WANG Ru-cheng, CHEN Guang-hong, CHE Xu-dong, XIE Lei and ZHU Ze-ying

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The compositional evolution of ore and gangue minerals has recorded detailed information concerning the hydrothermal mineralization process. Based on petrographic observation, the authors used the combined EMP and LA-ICP-MS analytical techniques for mica and wolframite to constrain the shallow hydrothermal mineralization process of the Songshugang Ta-Nb-W-Sn deposit in northeastern Jiangxi Province. The W-Sn orebody in the shallow part of the Songshugang deposit contains four different types of quartz veins from early stage to late stage and from deep to shallow: wolframite-quartz vein, cassiterite-quartz vein, sulfide-quartz vein and barren vein, respectively. The four types of quartz veins all contain early crystallized zinnwaldite and late formed muscovite-iron oxides. The mica in the early veins is mainly zinnwaldite, while the mica in the late-stage veins is dominated by muscovite. Compared

收稿日期: 2019-03-07; 接受日期: 2019-05-22; 责任编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41230315, 41572045)

作者简介: 薛 荣(1993-), 女, 汉族, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: xuerong@smail.nju.edu.cn; 通讯作者: 王汝成(1962-), 汉族, 男, 教授, 成因矿物学研究方向; E-mail: rcwang@nju.edu.cn。

with the chemical compositions of zinnwaldite, the muscovite contains less Ti, Na, Rb, Cs, W, Nb, Zn, Li_2O but significantly higher Pb, Cu and B. From the early veins to the late veins, the mica compositions have following variable trends: Ti, Na, W, Nb concentrations decrease, and Pb, Zn, Cu, Li_2O , B concentrations increase. Wolframite-quartz veins of different depths contain two different compositions of wolframite, but they belong to the same period of evolution. Compared with wolframite deposited early in the hydrothermal fluid, the late wolframite has a significantly lower Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, Sn, U, In, and Sc but higher Mo and FeO/MnO ratio. The evolution of trace elements in mica and wolframite implies two different fluids involved in the hydrothermal mineralization process. One was granite-related hydrothermal fluid and the other originated from water-rock reactions. In the early stage of mineralization, magmatic hydrothermal crystallization was dominant, and in the late stage, due to the intensification of water-rock reaction, surrounding rock materials made more contribution.

Key words: mica; wolframite; hydrothermal fluid infilling; water-rock interaction; Songshugang

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41230315, 41572045)

钨金属及钨合金在极端条件下具有韧性强、耐腐蚀、强度高的特点,这些特性使钨成为许多工业和制造业的基本材料,具有重要的战略价值。世界上钨矿的分布具有显著的地域性。全球60%以上的钨矿资源集中分布于中国华南地区,使华南成为世界上最重要的钨产地。前人研究表明,大多数钨矿是高分异花岗质岩浆-热液体系演化的产物(Zhao *et al.*, 2017)。钨矿床的形成可分为源区富集、部分熔融、岩浆结晶分异、富钨流体相出溶、热液迁移和成矿物质沉淀等多个过程(Romer and Kroner, 2015, 2016; Huang *et al.*, 2017; Lecumberri-Sanchez *et al.*, 2017; Simons *et al.*, 2017)。热液充填和交代是两种主要的钨成矿机制(Zhang *et al.*, 2018),在两种机制不同程度的作用下形成石英脉型、云英岩型、矽卡岩型和细脉浸染型等矿床。

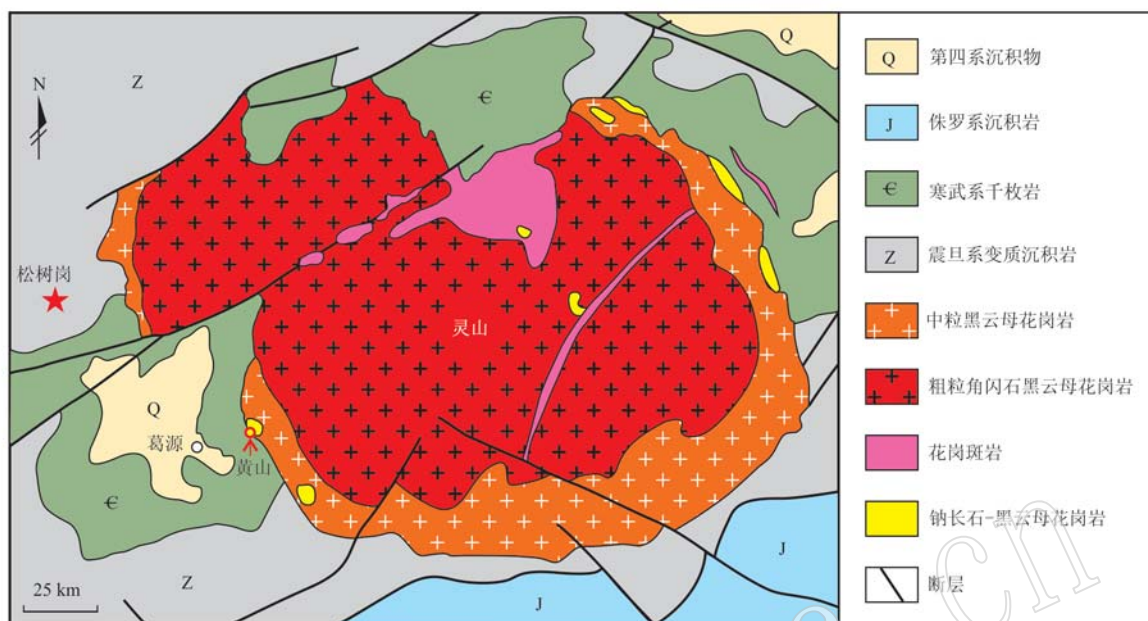
尽管前人对华南地区的钨矿开展了大量年代学和地球化学的工作,在成岩成矿时代和岩石成因等方面取得了重要进展(Chen *et al.*, 2013; Mao *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2017; Feng *et al.*, 2018),但对钨成矿过程的精细解剖还明显不足,需要进一步加强。近年来,原位微区分析技术的快速发展使得通过矿物成分演化(特别是微量元素)来揭示钨成矿过程成为可能。例如,Legros等(2016, 2018)通过不同类型云母成分的差异和变化揭示了赣南茅坪和漂塘钨锡矿形成过程中存在多种流体混合的现象;Li等(2018)利用白钨矿微量元素鉴别出湘中木瓜园钨矿的形成是两阶段成矿流体作用的结果;Zhang等(2018)基于白钨矿和黑钨矿微量元素讨论了石英脉型和细脉浸染型钨矿成矿过程的差异。因此,联合开展钨矿床中矿石和脉石矿物(云母和黑钨矿)的主

量和微量元素特征和成分变化研究,可以用来刻画钨成矿过程(Goldmann *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2018)。

赣东北松树岗Ta-Nb-W-Sn矿床是华南晚中生代“成矿大爆发”时期形成的一个典型的稀有金属矿床,具有重要的经济价值。该矿床具有深部Ta-Nb成矿和浅部W-Sn成矿的明显分带性。黄定堂(1999, 2003)、钟建昇等(2017)、朱志成等(2018)等主要对松树岗钽铌矿体的成矿规律和成矿模式做了初步总结和探讨。Zhu等(2015)则对深部的Ta-Nb花岗岩开展了详细的矿物学研究,揭示了两阶段钽铌成矿的过程。然而,对浅部的热液W-Sn矿脉的形成过程缺乏研究,其成因尚不清楚(朱志成等, 2018)。本文从松树岗矿床浅部钨锡石英脉中的云母和黑钨矿着手,在详细的岩相学观察基础上,利用电子探针和LA-ICP-MS进行主量和微量元素成分分析,通过矿物成分变化探讨松树岗Ta-Nb-W-Sn矿床浅部W-Sn矿脉形成过程。

1 矿床地质特征

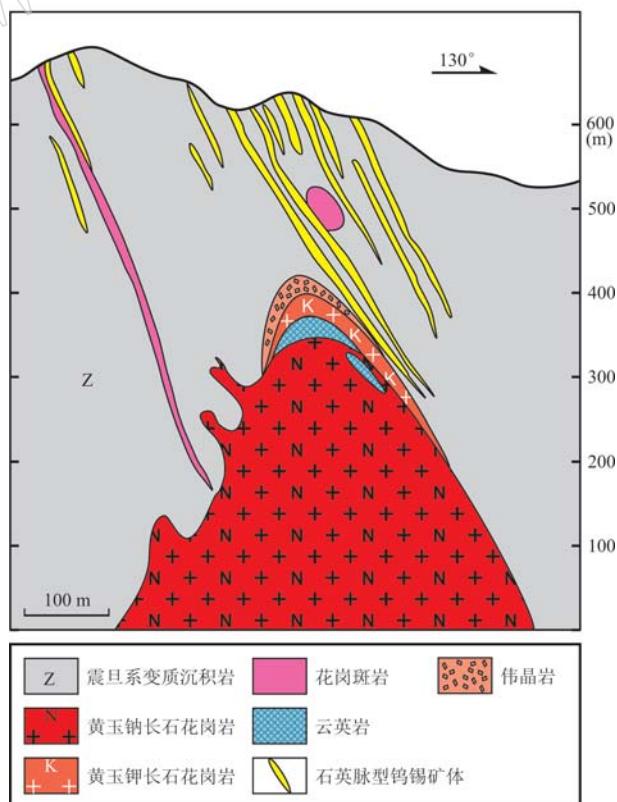
赣东北松树岗Ta-Nb-W-Sn矿床位于下扬子陆块江南古岛弧带东南部。该矿床在灵山花岗岩体北西侧3 km处(图1),是灵山地区最主要的矿床,受葛源-临江湖复式向斜控制(黄定堂, 1999; 钟建昇等, 2017)。灵山岩体由中心相粗粒含角闪石黑云母二长花岗岩、过渡相中-粗粒铁黑云母二长花岗岩和边缘相中-细粒锂黑云母花岗岩组成(黄定堂, 2003),其侵位时代为129 ~ 134 Ma(Xiang *et al.*, 2017; Che *et al.*, 2019)。灵山岩体边缘和周边发育

图1 赣东北灵山地区地质简图(据 Zhu *et al.*, 2015 修改)Fig. 1 Simplified geological map of the Lingshan area in northeastern Jiangxi Province(modified after Zhu *et al.*, 2015)

多个稀有金属矿床,如发育在灵山岩体边缘相的黄山 Nb-Ta 矿床与灵山岩体北西侧隐伏花岗岩有关的松树岗 Ta-Nb-W-Sn 矿床(Zhu *et al.*, 2015)。前人认为,松树岗花岗岩是灵山复式岩体演化晚期的产物(黄定堂, 2003)。

松树岗矿区内主要出露震旦纪和寒武纪地层,自下而上依次包括震旦纪休宁组、南沱组、兰田组、皮园村组和寒武纪荷塘组浅变质岩。矿区底部 150 m 以下为松树岗岩体(图 2)。该隐伏花岗岩体呈岩钟状不对称分布,西陡东缓。松树岗花岗岩呈现明显分带,自下而上依次为钠长石花岗岩、云英岩花岗岩、钾长石花岗岩和伟晶岩。除此之外,黄玉化在钠长石和云英岩花岗岩中局部发育。花岗岩上部的浅变质围岩普遍发育云英岩化、黄玉化、硅化等蚀变。松树岗钠长石花岗岩中铁锂云母 K-Ar 年龄为 124 ~ 131 Ma^①。LA-ICP-MS 铌铁矿 U-Pb 定年结果显示,松树岗岩体顶部伟晶岩的形成年龄为 129 ~ 130 Ma (Che *et al.*, 2019)。

松树岗 Ta-Nb-W-Sn 矿床的金属成矿具有显著的分带性,深部为含 Ta-Nb 的花岗岩,铌钽矿物赋存在花岗岩中,而 W-Sn 矿体主要为黑钨矿锡石石英脉,赋存在浅部的震旦纪硅化千枚岩中。松树岗矿

图2 松树岗钨锡铌钽矿床剖面图(据 Zhu *et al.*, 2015 修改)Fig. 2 Cross section of the Songshugang W-Sn-Nb-Ta deposit (modified after Zhu *et al.*, 2015)

① 江西有色地质矿产勘查开发院. 2018. 江西省横峰县松树岗矿区钽铌矿勘探报告.

床深部 Ta-Nb 矿体的 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Rb_2O 储量分别为 4.24、6.36、60.2 万吨,平均品位分别为 0.014%、0.021%、0.20%。伴生 Li_2O 金属量(333)60.4 万吨,平均品位 0.20%,钨平均品位 0.245%,锡平均品位 0.407%^①。

位于松树岗花岗岩体的上部外围有多条钨锡石英脉(图 2)。对浅部富钨锡石英脉中石英、萤石流体包裹体显微测温显示石英脉形成温度为 180 ~ 302℃,属于中高温矿床(黄定堂,1999;周旻等,2006)。黄定堂(1999)测得浅部含钨锡石英脉中石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.97‰ ~ 10.03‰(平均 10.00‰),与深部花岗岩中石英的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(9.51‰ ~ 10.78‰)(平均 10.08‰)一致,表明松树岗矿床浅部的钨锡石英脉与深部的隐伏花岗岩具有直接的成因联系。

2 样品采集与分析方法

本次研究的含钨锡石英脉样品主要采自松树岗矿区 0-2 号勘探线 ZK0-202 钻孔(钻孔深 595 m,钨锡矿分布于距地表 430 m 内),采样间隔为 8 m。云母和黑钨矿主量元素分析和背散射电子图像拍摄在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 JEOLJXA-8100M 型电子探针上完成。分析条件为加速电压 15 kV,束流 20 nA,分析云母和黑钨矿的束斑直径分别为 10 μm 和 1 μm 。分析数据由 ZAF 校正程序进行统一校正。部分背散射电子图像利用 ZEISS SUPRA55 场发射扫描电镜拍摄,工作电压 3 kV,焦距 11.5 mm,孔径大小为 30 μm 。

全部云母和部分黑钨矿(深度 29 m 的样品)的原位微量元素分析在南京聚谱检测科技有限公司利用 GeoLasPro 193nm 型 ArF 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7700x 型 ICP-MS 完成。激光束斑直径 25 ~ 44 μm ,能量密度 6 J/cm²,频率 4 Hz,共剥蚀 40 s。分析过程用 BIR-1G、BHVO-2G、BCR-2G、GSE-1G、NIST SRM 610 和 NIST SRM 612 为外标,用 CGSG-1、CGSG-2、CGSG-4、CGSG-5 熔融玻璃作盲样测试,以检验元素数据质量(Hu *et al.*, 2011)。部分黑钨矿(深度为 25 m、99 m 和 319 m 的样品)的原位微量元素分析在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室利用 RESolution S155 193nm 型激光和

Thermo iCAP Q 型 ICP-MS 完成,激光束斑直径为 43 μm ,单脉冲能量为 150 mJ,测试频率为 4 Hz,用 BCR-2G、GSE-1G、NIST SRM 610 和 612 玻璃作为外标,以 Ca 作为内标。LA-ICP-MS 离线数据的处理都采用 ICPMSDataCal 软件(Liu *et al.*, 2008),云母采用 ²⁹Si 为内标,黑钨矿采用 ⁵⁶Fe 归一化法对元素含量进行定量计算。所得主量元素含量的相对偏差在 $\pm 5\%$ 左右,微量元素含量相对偏差在 $\pm 10\%$ 左右。

3 石英脉产状特征

根据钻孔样品观察发现这些石英脉具有不同的矿物组合和相互穿插关系(图 3)。基于手标本和薄片观察,在采集的样品中鉴别出 4 种不同类型的石英脉,从早到晚依次为:Ⅰ类脉、Ⅱ类脉、Ⅲ类脉和Ⅳ类脉。钻孔深部以Ⅰ类石英脉为主,而靠近地表,石英脉的类型增加,相互间的切穿关系复杂(图 3)。Ⅰ类脉中的云母基本上为铁锂云母,少量白云母;Ⅱ类脉以铁锂云母为主,白云母比例增加;Ⅲ、Ⅳ类脉中以白云母为主。

Ⅰ类石英脉脉宽常为 0.2 ~ 2 cm,最宽可达 5 cm,主要组成矿物包括石英、云母、黑钨矿和少量萤石、磷钼矿、黄玉、辉钼矿、方铅矿、铁锰氧化物和自然铋等(图 3a 和 3b),部分含锡石。黑钨矿通常呈小于 2 mm 的自形-半自形板状晶体,部分呈团块状(最大达 1 cm),不规则粒状(宽约 2 mm,长约 2 ~ 7 mm),大多出于石英脉两壁(图 3b),少量星散散布于石英或云母中,部分锡石伴生在黑钨矿内侧。Ⅱ类石英脉脉宽常为 0.2 ~ 3 cm,由石英、云母、锡石、钾长石、绿泥石、磷钨矿、金红石和少量闪锌矿等组成(图 3c 和 3d)。锡石为褐黄色、褐黑色,多为不规则粒状或粒状集合体(大小为 1 ~ 4 mm),部分为半自形,多产于铁锂云母石英脉中,部分在石英脉中或脉壁上,少量可见包裹黑钨矿。Ⅲ类石英脉脉宽常为 0.2 ~ 2 cm,主要包括云母、石英、闪锌矿、黄铜矿、毒砂、方铅矿、磷钨矿和少量黑钨矿等(图 3e 和 3f)。脉两侧的围岩经常可见褪色晕,闪锌矿粒径为 0.3 ~ 1 mm,呈半自形颗粒状分布于云母和铁氧化物集合体中。Ⅳ类石英脉脉宽常为 1 ~ 1.5 cm,由石英、云母、萤石和少量方铅矿等组成(图 3g 和 3h)。

① 江西有色地质矿产勘查开发院. 2018. 江西省横峰县松树岗矿区钨钽矿勘探报告.

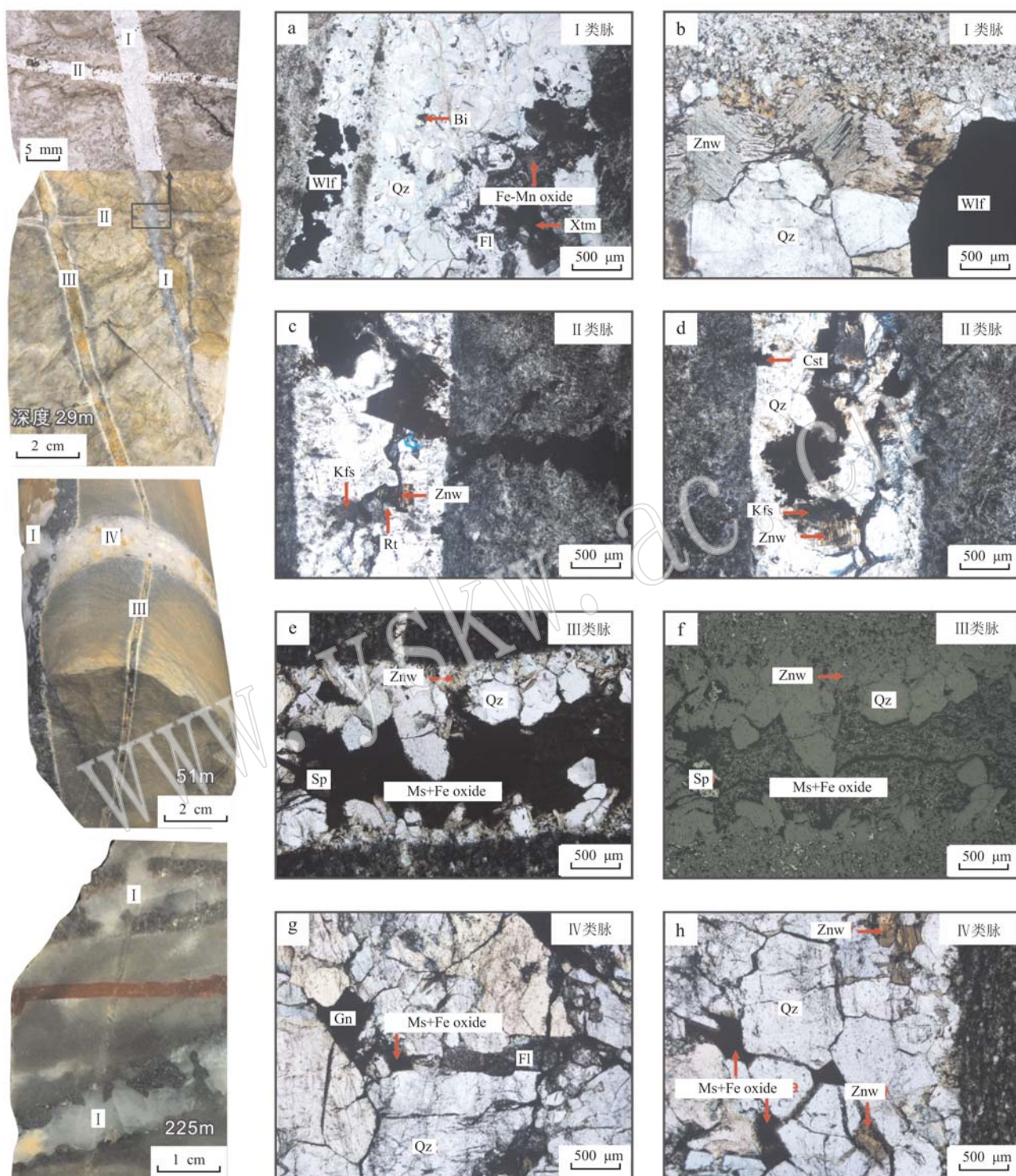


图3 松树岗矿床浅部钨锡矿中4类石英脉的手标本和单偏光显微镜照片

Fig. 3 Hand specimen and plainlight photographs of four different types of quartz veins in the W-Sn orebodies of the Songshugang deposit

Xtm—磷钇矿; Wlf—黑钨矿; Qz—石英; Znw—铁锂云母; Ms + Fe oxide—白云母加铁的氧化物集合体; Kfs—钾长石;

Rt—金红石; Cst—锡石; Sp—闪锌矿; Fl—萤石; Bi—黑云母; Gn—方铅矿

Xtm—xenotime; Wlf—wolframite; Qz—quartz; Znw—zinnwaldite; Ms + Fe oxide—muscovite + Fe oxide; Kfs—K-feldspar; Rt—rutile;

Cst—cassiterite; Sp—sphalerite; Fl—fluorite; Bi—biotite; Gn—galena

4 石英脉中的云母

云母在松树岗4类石英脉中都是重要的组成矿物,根据其产状和成分可分为两种:一种为铁锂云母,颗粒较大,单偏光下呈淡黄色(图3b),BSE图像中呈亮色(图4);另一种为白云母,颗粒极小,通常和少量浸染状铁氧化物共同形成矿物集合体,该集合体单偏光下为褐色半透明至不透明(图3e),BSE

图像中呈暗色(图4)。铁锂云母多分布于脉壁,而白云母则分布于脉中(图4b)。在环带状云母中,核部为铁锂云母,而边部为白云母(图4a)。白云母还常沿铁锂云母的解理和裂隙交代铁锂云母(图4b和4c)或呈填隙状分布于铁锂云母之间(图4b)。由上述现象可知,铁锂云母形成较早,而白云母形成较晚。

4类石英脉中云母的代表性电子探针和 LA-ICP-MS 分析结果分别见表1和表2。两种云母的形成

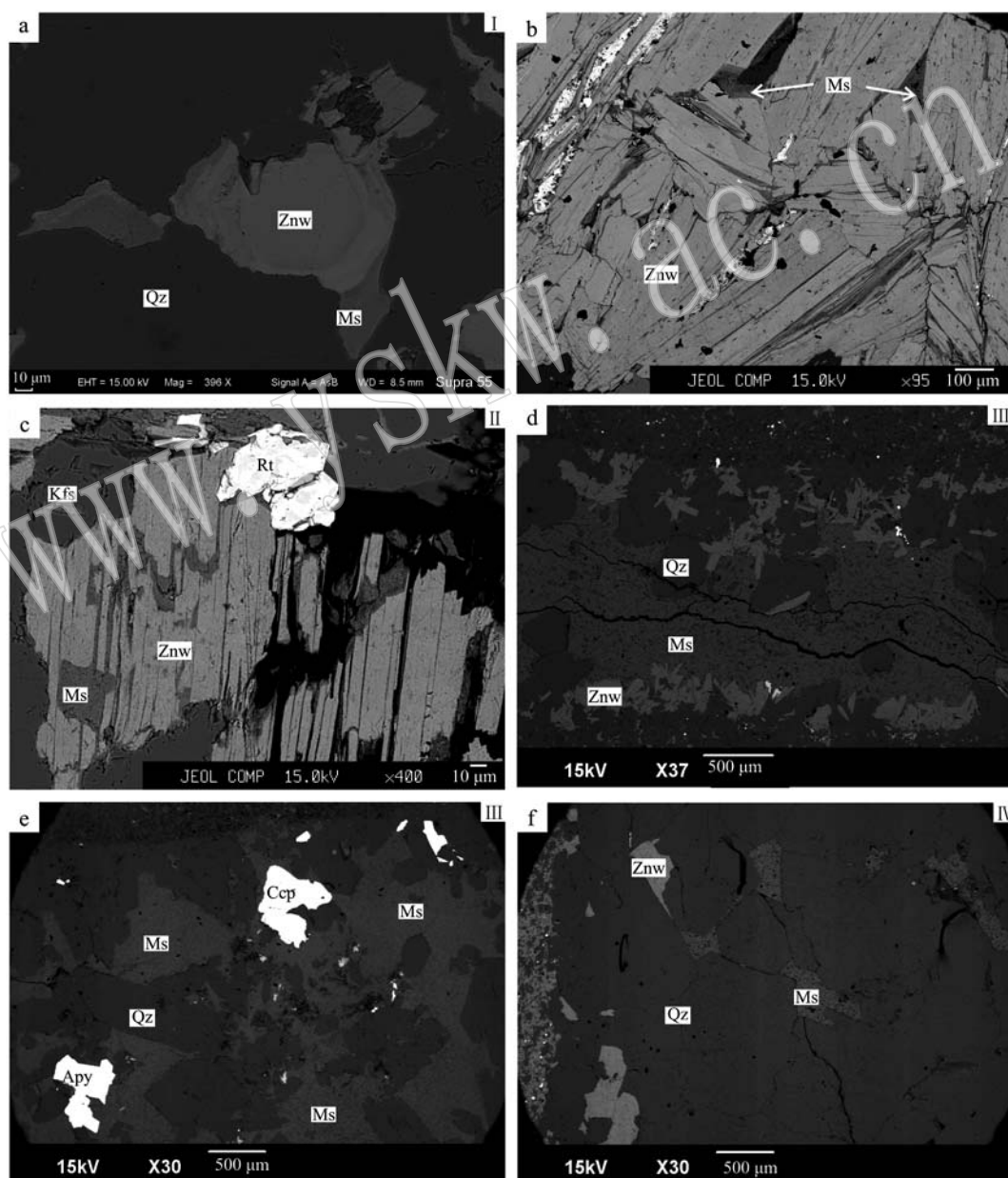


图4 4类石英脉中云母的背影散射电子图像

Fig. 4 Backscattered electron images of micas in the four different types of quartz veins

分截然不同。电子探针分析结果显示,相对于早期形成的铁锂云母,晚期形成的白云母具有明显较高的 SiO_2 、 Al_2O_3 含量和明显较低的 FeO 、 F 、 Li_2O 含量。在 $(\text{Fe}_T + \text{Mn} + \text{Ti} - \text{IV Al})$ vs. $(\text{Mg} - \text{Li})$ 分类图解(Tischendorf *et al.*, 1997)中,早期的铁锂云母落于铁白云母和黑鳞云母区域,而晚期的白云母落于多硅白云母区域(图 5a 和 5b)。在 $\text{Al} - \text{R}^{2+} - \text{Si}$ 和 $\text{Li} - \text{R}^{2+} - \text{Al}$ 三元图解(Monier and Robert, 1986)中,两者分别靠近铁锂云母和白云母端员(图 5c 和 5d)。LA-ICP-MS 测得铁锂云母和白云母的 LiO 含量分别为 1.09% ~ 3.76% 和 0.03% ~ 0.80%,明显低于据电子探针分析结果计算的 Li_2O 含量。LA-ICP-MS 分

析结果显示,铁锂云母的 Ti 、 Rb 、 Zn 含量较高,分别为 $952 \times 10^{-6} \sim 8640 \times 10^{-6}$ 、 $4030 \times 10^{-6} \sim 15800 \times 10^{-6}$ 、 $469 \times 10^{-6} \sim 1190 \times 10^{-6}$, W 、 Sn 、 Nb 、 Ta 含量分别为 $4.64 \times 10^{-6} \sim 74.66 \times 10^{-6}$ 、 $31 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$ 、 $0.96 \times 10^{-6} \sim 46.48 \times 10^{-6}$ 、 $0.04 \times 10^{-6} \sim 29.75 \times 10^{-6}$ 。相对于早期的铁锂云母,晚期的白云母具有明显较低的 Ti 、 Na 、 Rb 、 Cs 、 W 、 Nb 、 Zn 、 Li_2O 含量和明显较高的 Pb 、 Cu 、 B 含量,两者的 Sn 含量差别不大(图 6)。对比不同类型石英脉中云母的成分,从早到晚,由深至浅,总体上存在如下变化趋势: Ti 、 Na 、 W 、 Nb 含量降低, Pb 、 Zn 、 Cu 、 Li_2O 、 B 含量增高(图 6)。

表 1 4 类石英脉中云母的代表性电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 1 Representative EMP analyses of micas in the four types of quartz veins

石英脉	I 类脉		II 类脉		III 类脉		IV 类脉	
云母	铁锂云母	白云母	铁锂云母	白云母	铁锂云母	白云母	铁锂云母	白云母
分析点数	55	3	3	2	6	19	4	5
SiO_2	41.29	50.49	42.77	53.74	45.28	52.17	43.78	51.07
TiO_2	1.01	0.09	0.35	0.01	0.18	0.00	0.39	0.16
Al_2O_3	20.41	27.21	21.25	26.11	20.81	26.37	21.56	26.23
FeO	17.48	4.56	18.65	5.39	14.85	5.05	16.05	5.26
MnO	0.23	0.02	0.41	0.04	0.83	0.06	0.57	0.07
MgO	2.89	2.11	0.44	1.99	0.17	1.44	0.28	1.49
CaO	0.00	0.07	0.04	0.14	0.03	0.08	0.01	0.11
Na_2O	0.18	0.03	0.16	0.06	0.06	0.05	0.13	0.05
K_2O	9.86	10.87	10.09	9.38	10.44	9.70	10.22	9.34
Nb_2O_5	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01
Li_2O^*	2.27	1.76	2.70	1.39	3.43	1.03	3.00	1.41
F	6.05	3.09	6.30	2.59	6.90	2.06	6.64	2.61
$\text{O} = \text{F}$	2.55	1.30	2.65	1.09	2.90	0.87	2.79	1.10
H_2O^*	1.23	3.08	1.16	3.41	0.95	3.54	1.03	3.24
总量	100.34	102.07	101.69	103.19	101.02	100.69	100.86	99.96
以 22 个氧原子为基准计算的离子数								
Si	3.02	3.33	3.09	3.47	3.22	3.46	3.14	3.42
Al^{IV}	0.98	0.67	0.91	0.53	0.78	0.54	0.86	0.58
Ti	0.06	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01
Al^{VI}	0.78	1.45	0.90	1.46	0.97	1.52	0.97	1.49
Fe	1.07	0.25	1.13	0.29	0.88	0.28	0.96	0.29
Mn	0.01	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00
Mg	0.31	0.21	0.05	0.19	0.02	0.14	0.03	0.15
Ca	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Na	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
K	0.92	0.91	0.93	0.77	0.95	0.82	0.94	0.80
Li^*	0.67	0.47	0.78	0.36	0.98	0.28	0.86	0.38
Nb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH^*	1.20	2.71	1.12	2.94	0.90	3.13	0.99	2.90
F	1.40	0.64	1.44	0.53	1.55	0.43	1.51	0.55

注: 采用 Tischendorf 等(1997)中 Li_2O 的计算公式,对三八面体云母采用 $\text{Li}_2\text{O}^* = 0.298 \times \text{SiO}_2 - 9.658$ 计算,对二八面体云母采用 $\text{Li}_2\text{O}^* = 0.395 \text{ F}^{1.326}$ 计算。

表 2 4 类石英脉中云母的代表性 LA-ICP-MS 分析结果
Table 2 Representative LA-ICP-MS analyses of micas in the four different types of quartz veins

石英脉 云母 分析点数	I			II			III			IV		
	铁锂云母		含锂白云母	铁锂云母		含锂白云母	铁锂云母		含锂白云母	铁锂云母		含锂白云母
	31		3	6		1	7		19	13		16
*Li ₂ O	1.09~2.25 (1.57)		0.04~0.80 (0.29)	1.60~2.33 (1.60)		0.20	2.56~3.76 (3.36)		0.17~0.30(0.26)	1.89~3.55 (3.02)		0.03~0.21 (0.10)
Na	570~1 660 (979)		116~1 088 (444)	402~578 (496)		258	396~441 (413)		128~395 (205)	444~707 (617)		119~291 (204)
Ti	1120~8 640 (3 970)		204~2 490 (967)	1 730~3 790 (2 630)		162	952~1 240 (1 021)		99~208 (169)	1 360~4 160 (2 640)		8~165 (78)
Be	9.00~64.84 (25.83)		28.23~82.25 (46.51)	40.08~55.40 (46.23)		50.76	55.21~66.27 (57.97)		34.60~72.76 (49.36)	45.34~63.79 (54.97)		62.47~139.63 (96.95)
B	0~8.75 (3.24)		14.12~16.29 (14.87)	4.16~11.45 (7.76)		9.57	7.85~10.76 (8.86)		7.35~21.81 (15.65)	2.22~14.77 (6.76)		16.10~79.27 (42.83)
Cu	0.12~10.70 (2.36)		1.40~22.54 (15.00)	0.81~74.38 (24.08)		233.70	3.37~38.77 (14.22)		130.33~523.35 (302.16)	0.25~72.98 (11.47)		33.76~253.50 (137.13)
Zn	469~1 190 (749)		44~282 (124)	565~803 (646)		121	868~1 020 (935)		106~405 (212)	697~1 070 (927)		133~199 (162)
Rb	4 030~10 900 (5 210)		3 470~3 850 (3 640)	5 350~15 800 (8 640)		3 260	5 500~5 750 (5 620)		2 650~3 760 (3 380)	6 220~11 900 (7 330)		2 060~3 770 (2 830)
Nb	1.63~46.48 (14.91)		0.09~2.83 (1.00)	7.70~20.94 (13.18)		1.36	6.79~24.86 (18.36)		0.21~3.04 (0.92)	0.96~5.84 (3.49)		0.66~2.09 (1.33)
Mo	0~2.96 (0.41)		0.21~0.29 (0.25)	0.15~1.42 (0.69)		5.39	0.20~1.30 (0.69)		0.91~11.59 (3.29)	0~1.44 (0.29)		0.19~2.53 (0.94)
Sn	31~183 (100)		32~249 (106)	37~137 (82)		44	78~169 (121)		115~277 (157)	34~134 (82)		13~206 (81)
Cs	33~319 (91)		34~46 (38)	214~771 (380)		98	135~144 (139)		65~125 (80)	190~317 (250)		91~447 (224)
Ba	340~777 (618)		39~601 (38.2)	371~927 (652)		96	81~130 (97)		63~100 (82)	328~791 (543)		80~210 (144)
Ta	0.06~4.05 (0.75)		0~0.11 (0.04)	0.11~0.34 (0.20)		0.10	5.09~29.75 (18.77)		0~5.53 (1.22)	0.04~0.37 (0.16)		0.07~2.93 (1.30)
W	10.31~74.66 (21.82)		1.02~39.38 (13.94)	6.13~12.90 (10.01)		1.77	4.64~6.77 (5.93)		2.16~6.18 (3.30)	7.15~19.40 (13.58)		1.86~7.59 (3.76)
Pb	1.89~23.93 (5.51)		5.75~64.02 (41.66)	4.13~20.81 (9.43)		26.15	5.88~10.38 (7.07)		20.86~259.97 (80.75)	5.88~34.06 (11.62)		22.81~252.18 (90.09)

* Li₂O 单位为 $w_B/\%$ ；括号内数字为平均值。

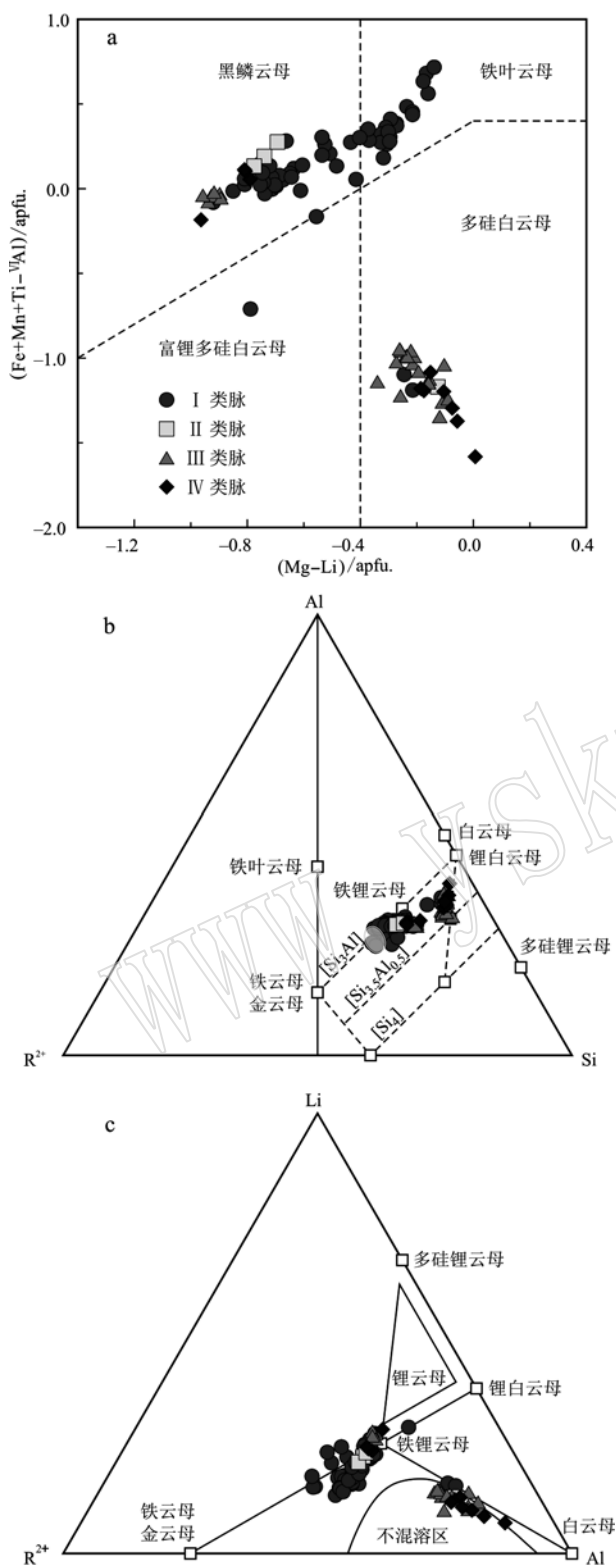


图5 4类石英脉中云母成分分类图解

Fig. 5 Compositional plots of micas in the four different types of quartz vein

5 石英脉中的黑钨矿

黑钨矿主要出现在 I 类石英脉中, 主要沿石英脉壁分布, 有的可见于脉中, 未见明显生长环带, 但是在不同深度表现出不同的矿物学特征。不同深度 (29 m、99 m、225 m、319 m) I 类脉中黑钨矿的代表性电子探针和 LA-ICP-MS 分析结果见表 3。电子探针分析结果显示, 深度 319 m 和 99 m 的黑钨矿具有较高的 MnO 含量 (319 m: 10.23% ~ 15.69%; 99 m: 8.11% ~ 9.91%) 和较低的 FeO 含量 (319 m: 8.78% ~ 13.83%; 99 m: 14.11% ~ 15.25%), FeO/MnO 值 (319 m: 0.56 ~ 1.33; 99 m: 1.42 ~ 1.88) 较低; 而深度 225 m 和 29 m 的黑钨矿具有较低的 MnO 含量 (225 m: 1.76% ~ 1.89%; 29 m: 1.95% ~ 2.78%) 和较高的 FeO 含量 (225 m: 21.89% ~ 21.98%; 29 m: 21.01% ~ 22.14%), FeO/MnO 值 (225 m: 11.61 ~ 12.49; 29 m: 7.62 ~ 11.33) 较高。LA-ICP-MS 分析结果显示, 4 个深度的黑钨矿具有一致的左倾斜重稀土富集型稀土元素配分曲线, 呈现轻微的 Eu 负异常 (图 7a), ΣREE 含量为 $10.4 \times 10^{-6} \sim 201.9 \times 10^{-6}$ 。在图 7b 中, 深度 319 m 和 99 m 的黑钨矿具有类似的微量元素曲线, 前者比后者具有更低的微量元素含量; 而深度 225 m 和 29 m 的黑钨矿具有类似的微量元素曲线, 前者比后者具有更低的微量元素含量。深度 225 m 和 29 m 的黑钨矿分别相对于深度 319 m 和 99 m 的黑钨矿具有明显较低的 Nb、Ta、Zr、Hf、Ti、Sn、U、In、Sc 含量和明显较高的 Mo 含量 (图 7b)。

6 讨论

6.1 云母成分对成矿过程的制约

云母是层状硅酸盐矿物, 是花岗岩 (伟晶岩)、变质岩和云英岩中的常见矿物。花岗岩中岩浆成因的云母包括黑云母、白云母、铁锂云母和锂云母, 而云英岩及对应的石英脉型常见云母为白云母、黑磷云母、铁锂云母和锂云母。根据结构层内的八面体阳离子的阳离子价态和填充数量, 可以将云母分为二八面体型和三八面体型。黑云母、金云母、铁锂云母属于三八面体型, 而白云母、多硅锂云母、锂白云母属于二八面体型 (Rieder *et al.*, 1998)。云母具备层

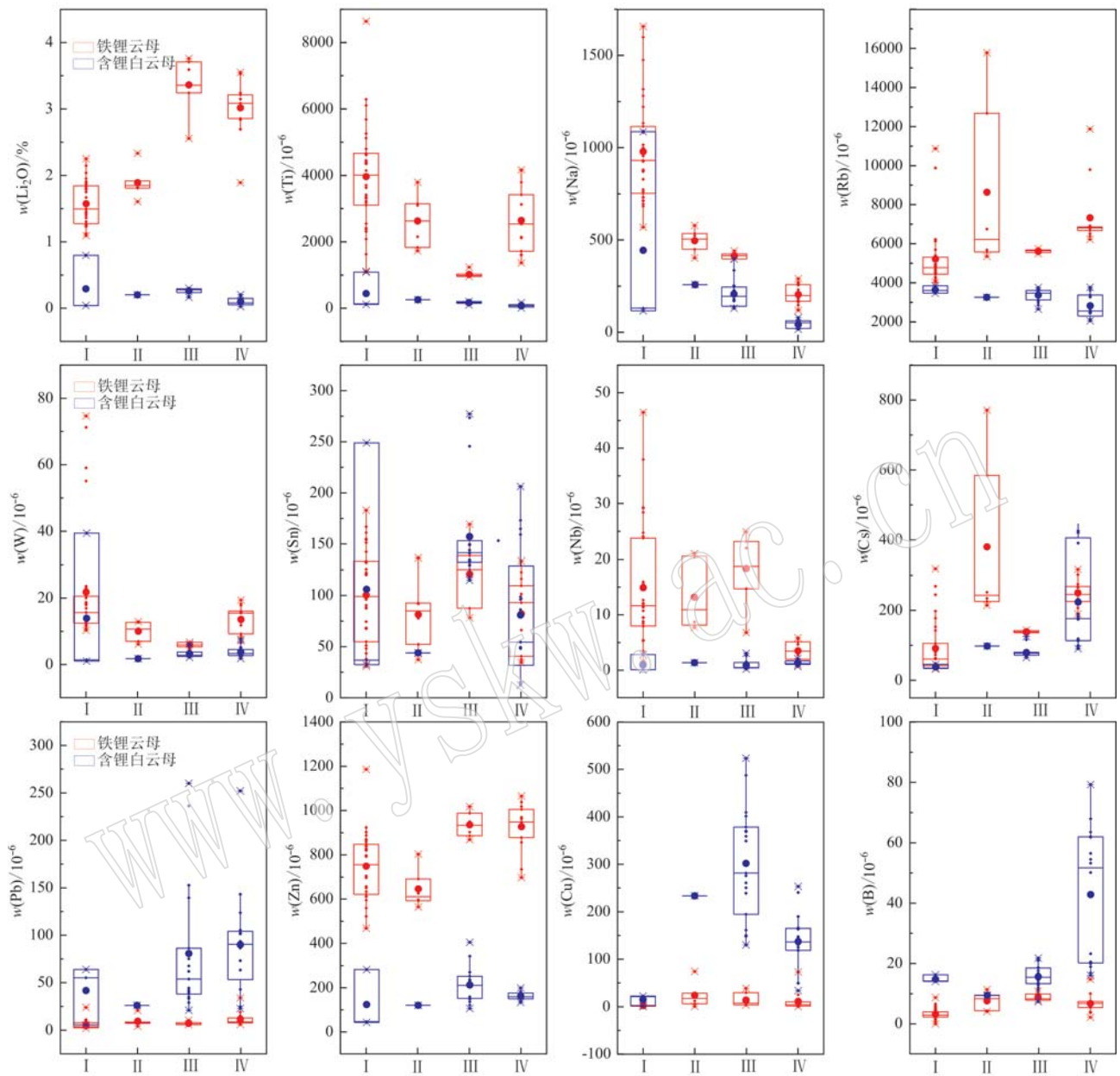


图6 4类石英脉中云母的微量元素成分

Fig. 6 Trace element compositions of micas in the four different types of quartz veins

状硅酸盐矿物独特的结构特殊性,其结构层间可以容纳其它离子或基团,特别是同为碱金属的稀有元素Rb和Cs可替代K,而在八面体位置上,Li、Nb、Ta、Sn等稀有金属可以部分替代Al、Fe、Mg等。因此,云母可以成为稀有金属重要的载体矿物,具有显著含量变化微量元素含量,使得云母成为稀有金属和钨锡矿床中重要的指示之一(王汝成等,2019)。前人对花岗岩和伟晶岩云母中微量元素特征研究较多(Zhu *et al.*, 2015; Breiter *et al.*, 2017),对热液云母中微量特征及变化研究工作非常少(Legros *et al.*,

2016, 2018)。

松树岗Ta-Nb-W-Sn矿床4类石英脉中均存在两种具有截然不同成分的云母,早期为铁锂云母,晚期为白云母,指示在热液成矿过程流体成分发生了显著变化。前人测得浅部的富钨锡石英脉和深部花岗岩中石英具有一致的氧同位素组成,表明钨锡成矿流体主要来自深部花岗岩出溶(黄定堂, 1999; Chen *et al.*, 2018)。从I类脉到IV类脉,云母成分由以铁锂云母为主到以白云母为主演化,说明在热液成矿过程中,从早到晚、由深至浅水岩反应的程

表3 不同深度I类脉中黑钨矿的代表性电子探针($w_B/\%$)和LA-ICP-MS($w_B/10^{-6}$)分析结果Table 3 Representative EMP ($w_B/\%$) and LA-ICP-MS ($w_B/10^{-6}$) analyses of wolframite in the I-type quartz veins with different depths

深度/m	29	99	225	319
分析点数	45	6	6	16
电子探针				
WO ₃	73.78 ~ 76.51	70.91 ~ 75.08	74.81 ~ 75.87	73.95 ~ 75.76
FeO	21.01 ~ 22.14	14.11 ~ 15.25	21.89 ~ 21.98	8.78 ~ 13.83
MnO	1.95 ~ 2.78	8.11 ~ 9.91	1.76 ~ 1.89	10.23 ~ 15.69
FeO/MnO	7.62 ~ 11.33	1.42 ~ 1.88	11.61 ~ 12.49	0.56 ~ 1.33
LA-ICP-MS				
La	0 ~ 0.581	0 ~ 0.009	0 ~ 0.023	0 ~ 0.004
Ce	0 ~ 1.631	0 ~ 0.014	0.015 ~ 0.088	0 ~ 0.016
Pr	0 ~ 0.162	0 ~ 0.001	0.001 ~ 0.013	0 ~ 0.016
Nd	0 ~ 0.250	0 ~ 0.055	0.010 ~ 0.113	0 ~ 0.055
Sm	0 ~ 0.357	0.021 ~ 0.160	0.057 ~ 0.165	0.007 ~ 0.070
Eu	0 ~ 0.055	0.006 ~ 0.061	0.002 ~ 0.013	0.006 ~ 0.027
Gd	0.077 ~ 0.829	0.121 ~ 0.694	0.070 ~ 0.234	0.082 ~ 0.312
Tb	0.079 ~ 0.829	0.098 ~ 0.519	0.099 ~ 0.183	0.041 ~ 0.299
Dy	1.606 ~ 10.408	1.317 ~ 7.314	1.751 ~ 2.628	0.811 ~ 4.419
Ho	0.498 ~ 3.815	0.409 ~ 1.971	0.573 ~ 0.819	0.246 ~ 1.469
Er	3.739 ~ 21.661	2.366 ~ 9.804	3.752 ~ 5.041	1.345 ~ 7.698
Tm	1.879 ~ 8.661	0.907 ~ 3.598	1.728 ~ 2.307	0.451 ~ 2.778
Yb	32.307 ~ 134.912	13.961 ~ 49.244	27.183 ~ 36.253	6.276 ~ 38.051
Lu	6.075 ~ 25.018	2.395 ~ 7.201	5.404 ~ 7.212	1.098 ~ 6.048
Y	1.558 ~ 32.805	5.496 ~ 20.278	1.365 ~ 2.288	1.062 ~ 8.054
ΣREE	47.32 ~ 201.87	21.67 ~ 80.54	40.90 ~ 53.30	10.39 ~ 61.19
δEu	0.117 ~ 1.116	0.262 ~ 0.561	0.063 ~ 0.286	0.179 ~ 1.037
Ta	1 ~ 264	1 270 ~ 5 520	4 ~ 16	966 ~ 3 940
Nb	103 ~ 4 410	2 720 ~ 8 630	776 ~ 1 170	1 320 ~ 4 090
Sn	1.34 ~ 15.48	174.16 ~ 1 951.57	0.50 ~ 0.71	35.42 ~ 463.13
Ti	54 ~ 854	250 ~ 2 710	12 ~ 29	34 ~ 334
Zr	8.22 ~ 143.77	85.00 ~ 450.89	2.67 ~ 8.84	6.76 ~ 120.45
Hf	0.37 ~ 5.54	35.50 ~ 181.32	0.11 ~ 0.43	0.95 ~ 27.14
U	0.50 ~ 28.41	9.23 ~ 154.56	0.60 ~ 1.29	1.57 ~ 26.00
Mo	22.93 ~ 187.08	1.55 ~ 2.08	9.26 ~ 15.09	1.97 ~ 2.71
In	3.09 ~ 12.59	80.81 ~ 153.85	3.14 ~ 4.25	6.80 ~ 13.07
Sc	140 ~ 882	752 ~ 1 640	58 ~ 80	313 ~ 912
Zn	157 ~ 232	524 ~ 586	268 ~ 275	220 ~ 429

度逐渐加强,来自围岩物质和变质水以及大气降水贡献逐渐增多,这与前人对漂塘钨锡矿的流体演化规律一致(Legros *et al.*, 2018)。

由图5可见4类石英脉中云母呈现两种分布趋势:一类分布在“金云母-铁锂云母”端员和“铁锂云母-白云母”端员的连接线上,另外一类分布在“铁锂云母-白云母”区域,表明每个阶段成矿热液均发生了显著变化。早期高温流体与围岩反应较弱,形成I和II类脉,晚期相对低温流体与围岩反应显著,形成III和IV类脉。“金云母-铁锂云母”端员的走向可被认为是封闭体系热液结晶导致,金云母端员与原始流体相关,而铁锂云母端员与原始流体的演化相关。铁锂云母到白云母的转变,推测是晚期残余热液流体和来自水岩反应的流体共同作用结果,最直接的证据可见图4a环带状云母的边缘蚀变,其成分改变并不是因为封闭体系的结晶分异(Legros *et al.*, 2018)。到III类脉,体系开放,可能水岩反应起主导作用,大量含锂白云母生成。此外,含锂白云母电子探针的SiO₂较高,推测是因为围岩为硅化千枚岩的缘故,水岩反应从千枚岩中淋滤出大量的Si和Al。

云母中微量元素的含量受该元素在流体中含量和云母-流体中的分配系数所控制。在给定的流体参数下,不同元素的分配系数可能存在明显差异(Legros *et al.*, 2018)。然而,热液条件下微量元素的云母-流体分配系数数据匮乏,目前只能根据云母中微量元素的相对含量近似反映流体中微量元素的相对浓度(Legros *et al.*, 2018)。由表2可见,松树岗

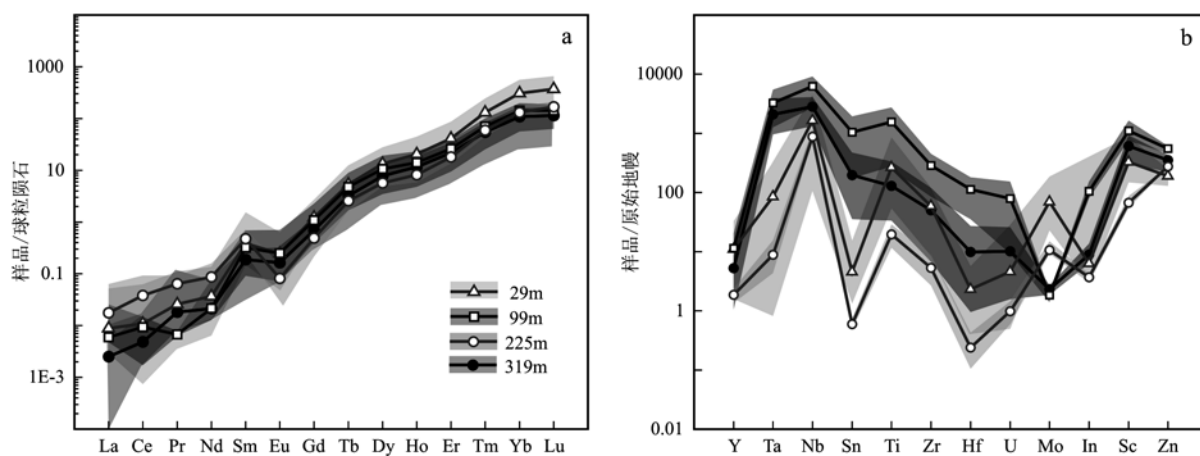


图7 不同深度I类脉中黑钨矿的稀土元素配分曲线(a)和微量元素成分(b)(阴影代表变化范围,实线为平均值)

Fig.7 Chondrite-normalized REE patterns (a) and trace element compositions (b) of wolframite in the I-type quartz veins at different depths (the shadow area is the range of variation and the solid line is mean value)

4期石英脉中铁锂云母的 Sn 含量分别为 $31 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$ 、 $37 \times 10^{-6} \sim 137 \times 10^{-6}$ 、 $78 \times 10^{-6} \sim 169 \times 10^{-6}$ 、 $34 \times 10^{-6} \sim 134 \times 10^{-6}$ ，对应的含锂白云母中 Sn 含量为 $32 \times 10^{-6} \sim 249 \times 10^{-6}$ 、 $44 \times 10^{-6} \sim 115 \times 10^{-6}$ 、 277×10^{-6} 、 $13 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$ 。铁锂云母和含锂云母的 Sn 含量变化较大，且范围相近；石英脉中铁锂云母 W 含量分别为 $10.31 \times 10^{-6} \sim 74.66 \times 10^{-6}$ 、 $6.13 \times 10^{-6} \sim 12.90 \times 10^{-6}$ 、 $4.64 \times 10^{-6} \sim 6.77 \times 10^{-6}$ 、 $7.15 \times 10^{-6} \sim 19.40 \times 10^{-6}$ ，对应的含锂白云母中 W 含量为 $1.02 \times 10^{-6} \sim 39.38 \times 10^{-6}$ 、 1.77×10^{-6} 、 $2.16 \times 10^{-6} \sim 6.18 \times 10^{-6}$ 、 $1.86 \times 10^{-6} \sim 7.59 \times 10^{-6}$ ；石英脉中铁锂云母和含锂白云母中 Nb 含量为 $1.63 \times 10^{-6} \sim 46.48 \times 10^{-6}$ ，Ta 含量小于 29.75×10^{-6} 。深部花岗岩中铁锂云母可以分为早晚两阶段，早阶段的 Sn 含量为 $92 \times 10^{-6} \sim 156 \times 10^{-6}$ ，晚阶段的 Sn 含量略低，为 $19.1 \times 10^{-6} \sim 42.1 \times 10^{-6}$ ；早阶段 W 含量为 $39.9 \times 10^{-6} \sim 50.3 \times 10^{-6}$ ，晚阶段为 $34 \times 10^{-6} \sim 77 \times 10^{-6}$ ；早阶段 Nb 含量为 $109 \times 10^{-6} \sim 283 \times 10^{-6}$ ，晚阶段为 $16.3 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$ ；早阶段 Ta 含量为 $35.1 \times 10^{-6} \sim 53.1 \times 10^{-6}$ ，晚阶段为 $19.1 \times 10^{-6} \sim 42.1 \times 10^{-6}$ (Zhu, 2018)。热液石英脉中云母与花岗岩中云母具有类似的 Sn 含量变化范围，但是后者 W、Nb、Ta 含量明显较高。Nb 和 Ta 的热液活动性弱，因此在流体中浓度低 (Linnen *et al.*, 2014; Legros *et al.*, 2019)，结晶出的云母中 Nb 和 Ta 含量较低。热液石英脉中黑钨矿结晶比云母早，黑钨矿结晶导致流体中 W 浓度急剧降低，沉淀出来的云母具有低的 W 含量。

铁锂云母中 Zn 含量很高，而 Cu、Pb 含量极低，可能和 Zn 相对于 Cu、Pb 更容易以类质同像替换 Fe 的方式进入云母晶格有关 (陈贤等, 2014)。相对于铁锂云母，白云母中 Cu、Pb 含量明显增高，而 Zn 含量虽然降低，但仍有 $44 \times 10^{-6} \sim 405 \times 10^{-6}$ 。白云母中较高的 Cu、Pb、Zn 含量说明晚期成矿热液中的 Cu、Pb、Zn 浓度较高，这与晚期石英脉中有较多硫化物沉淀的现象吻合。

6.2 黑钨矿成分对成矿过程的制约

黑钨矿颗粒成分未见明显环带，可能反映其沉积环境较为稳定 (刘永超等, 2017)。深度 319 m 和 99 m 的黑钨矿具有较低的 FeO/MnO 值和类似的微量元素曲线，而深度 225 m 和 29 m 的黑钨矿具有较高的 FeO/MnO 值和类似的微量元素曲线，而 319 m

到 225 m 与 99 m 到 29 m 黑钨矿的矿物成分变化具有近乎相同的演变趋势，且本钻孔中没有观察到岩相学明显早晚期交代的证据，推测黑钨矿沉淀为同一期。黑钨矿的成矿流体演化的成分变化和水岩反应参与导致沉淀的黑钨矿具有明显不同的成分，而晚期白云母通常和铁氧化物形成集合体，说明在晚期水岩反应过程中有较多的 Fe 从围岩中进入到成矿流体 (Lecumberri *et al.*, 2017; Michaud and Pichavant, 2019)。因此，FeO/MnO 比值较高的黑钨矿热液流体演化较晚阶段形成，有较多来自围岩的 Fe 参与，而 FeO/MnO 比值较低的黑钨矿则是热液流体较早阶段沉淀，围岩中 Fe 的贡献较少 (Lecumberri *et al.*, 2017)。较早沉淀的黑钨矿的成矿流体对应于形成铁锂云母的浆热液流体，围岩物质贡献较少，晚期由于水岩反应的加强有较多来自围岩的流体参与。

不同深度的黑钨矿均呈现重稀土富集的稀土元素配分型式，这是由于相对于轻稀土元素，重稀土元素的离子半径 ($Gd^{3+} \sim Lu^{3+}$: $0.94 \sim 0.86 \text{ \AA}$) 更接近八面体位置的 Fe^{2+} ($0.78 \text{ \AA}$) 和 Mn^{2+} ($0.83 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976; Zhang *et al.*, 2018)，因此重稀土元素的黑钨矿-流体分配系数更高。根据不同深度黑钨矿的微量元素特征推测，深度 99 m 和 29 m 的黑钨矿为迁移较远的早批次成矿流体结晶和演化的结果，而深度 319 m 和 225 m 的黑钨矿为迁移较近的晚批次成矿流体结晶和演化的结果。深度 99 m 和 319 m 的黑钨矿分别为相对早晚两批次成矿流体早期结晶形成，围岩物质和大气降水贡献较少，而深度 29 m 和 225 m 的黑钨矿分别为早晚两批次成矿流体晚期结晶形成，晚期由于水岩反应的加强有较多来自围岩的流体参与。Mo 作为一个变价元素 (+4, +6 价)， Mo^{6+} 可以类质同像的方式替代 W^{6+} 进入黑钨矿晶格，因此晚期黑钨矿相对于早期黑钨矿明显较高的 Mo 含量说明成矿晚期成矿流体的氧逸度明显升高，可能为水岩反应过程中围岩中氧化性流体的加入所致，这与前人观察到的西华山和漂塘钨矿的黑钨矿成分变化规律一致 (Zhang *et al.*, 2018)。

从岩相学上看，I 类脉矿石矿物主要为黑钨矿，II 类脉中矿石矿物主要是锡石，III 类脉中有大量硫化物形成，而 IV 类脉基本不含矿。因此，松树岗矿床浅部的热液成矿过程早期以钨锡成矿为主，而晚期以硫化物沉淀为主。4 类石英脉的形成主要是成矿热液沿着围岩中的构造裂隙充填和结晶的结果。晚

期石英脉两侧围岩中褪色晕的存在说明, 相对于深部早期石英脉的形成, 浅部晚期石英脉的形成过程中水岩反应的程度更强, 围岩物质的贡献更多。

7 结论

在松树岗矿床浅部的钨锡矿体中鉴别出4类石英脉, 从早到晚, 由深至浅依次为黑钨矿成矿、锡石成矿、硫化物成矿和贫矿化。4类石英脉中都存在铁锂云母和白云母两种云母, 前者形成较早, 后者形成较晚, 深部早期脉中的云母以铁锂云母为主, 而浅部晚期脉中的云母以白云母为主。不同深度的I类脉含有两种不同成分的黑钨矿, 推测为同一期, 成分差异主要是热液流体演化的结果。云母和黑钨矿主微量元素成分的演化揭示了在松树岗矿床浅部的热液成矿早期以岩浆热液为主, 晚期由于水岩反应的加强有较多围岩物质的贡献。

致谢 感谢江西有色地质勘查一队周先军总工、江西金峰矿业有限公司任建国总经理和南京大学刘峰在野外工作中的支持和帮助。感谢张文兰教授、高剑锋研究员、胡欢副教授、李娟博士在电子探针、LA-ICP-MS和扫描电镜分析中提供的技术协助。感谢陆建军教授、章荣清博士和黄旭栋博士在论文写作和修改过程中给予的指导。感谢匿名审稿人和编辑的宝贵建议。

References

- Breiter K, Durišová J, Hrstka T, *et al.* 2017. Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: A case study of the Cínovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe[J]. *Lithos*, 292 ~293: 198 ~217.
- Che X D, Wang R C, Wu F Y, *et al.* 2019. Episodic Nb-Ta mineralisation in South China: Constraints from in situ LA-ICP-MS columbite-tantalite U-Pb dating[J]. *Ore Geology Reviews*, 105: 71 ~85.
- Chen J, Wang R C, Zhu J C, *et al.* 2013. Multiple-aged granitoids and related tungsten-tin mineralization in the Nanling Range, South China [J]. *Science China Earth Sciences*, 56: 2 045 ~2 055.
- Chen L L, Ni P, Li W S, *et al.* 2018. The link between fluid evolution and vertical zonation at the Maoping tungsten deposit, Southern Jiangxi, China: Fluid inclusion and stable isotope evidence[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 192: 18 ~32.
- Chen Xian, Liu Jianjun, Zhang Dehui, *et al.* 2014. Mechanisms of zinc transport and deposition in hydrothermal deposits[J]. *Geological Journal of China Universities*, 20: 388 ~406(in Chinese with English abstract).
- Feng C Y, Wang H, Xiang X K, *et al.* 2018. Late Mesozoic granite-related W-Sn mineralization in the northern Jiangxi region, SE China: A review[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 195: 31 ~48.
- Goldmann S, Melcher F, Gäbler H E, *et al.* 2013. Mineralogy and trace element chemistry of ferberite/reinite from tungsten deposits in central Rwanda[J]. *Minerals*, 3: 121 ~144.
- Hu M Y, Fan X T, Stoll B, *et al.* 2011. Preliminary characterisation of new reference materials for microanalysis: Chinese geological standard glasses CGSG-1, CGSG-2, CGSG-4 and CGSG-5[J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, 35: 235 ~251.
- Huang Dingtang. 1999. Origin of the Songshugang W-Sn-Nb-Ta polymetallic deposit, Jiangxi[J]. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 8(4): 231 ~236(in Chinese with English abstract).
- Huang Dingtang. 2003. Evolving characteristics and related rare-metal metallogenesis of Lingshan rock body[J]. *Geology and Prospecting*, 39(4): 35 ~40(in Chinese with English abstract).
- Huang X D, Lu J J, Sizaret S, *et al.* 2017. Petrogenetic differences between the Middle-Late Jurassic Cu-Pb-Zn-bearing and W-bearing granites in the Nanling Range, South China: A case study of the Tongshanling and Weijia deposits in southern Hunan Province[J]. *Science China Earth Sciences*, 60: 1 220 ~1 236.
- Lecumberri-Sanchez P, Vieira R, Heinrich C A, *et al.* 2017. Fluid-rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits[J]. *Geology*, 45: 579 ~582.
- Legros H, Marignac C, Mercadier J, *et al.* 2016. Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China)[J]. *Lithos*, 264: 108 ~124.
- Legros H, Marignac C, Tabary T, *et al.* 2018. The ore-forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry[J]. *American Mineralogist*, 103: 39 ~54.
- Legros H, Richard A, Tarantola A, *et al.* 2019. Multiple fluids involved in granite-related W-Sn deposits from the world-class Jiangxi province (China)[J]. *Chemical Geology*, 508: 92 ~115.
- Li X Y, Gao J F, Zhang R Q, *et al.* 2018. Origin of the Muguayuan veinlet-disseminated tungsten deposit, South China: Constraints from in-situ trace element analyses of scheelite[J]. *Ore Geology Reviews*, 99: 180 ~194.
- Liu Yongchao, Li Jiankang and Zhao Zheng. 2017. A preliminary experimental study of the crystallization of wolframite using hydrothermal diamond anvil cell[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 159 ~166 (in Chinese with English abstract).

- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1~2): 34~43.
- Linnen R L, Samson I M, Williams-Jones A E, *et al.* 2014. Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits[A]. Holland H D and Turekian K K. *Treatise on Geochemistry* (2nd ed.) [C]. Amsterdam: Elsevier, 543~568.
- Mao J W, Cheng Y B and Chen M H. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic deposits in South China and their geodynamic settings[J]. *Miner Deposita*, 48: 267~294.
- Michaud J A and Pichavant M. 2019. The H/F ratio as an indicator of contrasted wolframite deposition mechanisms[J]. *Ore Geology Reviews*, 104: 266~272.
- Monier G and Robert J L. 1986. Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system $K_2O-Li_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ at 600°C, 2 kbar P_{H_2O} : comparison with natural lithium micas[J]. *Mineralogical Magazine*, 50: 641~651.
- Rieder M, Cavazzini G, D'Yakov Y S, *et al.* 1998. Nomenclature of the micas[J]. *Canadian Mineralogist*, 36: 905~912.
- Romer R L and Kroner U. 2015. Sediment and weathering control on the distribution of Paleozoic magmatic tin-tungsten mineralization[J]. *Mineralium Deposita*, 50: 327~338.
- Romer R L and Kroner U. 2016. Phanerozoic tin and tungsten mineralization-Tectonic controls on the distribution of enriched protoliths and heat sources for crustal melting[J]. *Gondwana Research*, 31: 60~95.
- Simons B, Andersen J C Ø, Shail R K, *et al.* 2017. Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation[J]. *Lithos*, 278~281: 491~512.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica*, 32: 751~767.
- Tischendorf G, Gottesmann B, Förster H J, *et al.* 1997. On Li-bearing micas: Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation[J]. *Mineralogical Magazine*, 61: 809~834.
- Wang Rucheng, Xie Lei, Zhu Zeyang, *et al.* 2019. Micas: Important indicators of granite-pegmatite-related rare-metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35: 69~75 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Y X, Yang J H, Chen J Y, *et al.* 2017. Petrogenesis of Lingshan highly fractionated granites in the Southeast China: implication for Nb-Ta mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 495~525.
- Xie L, Wang Z Z, Wang R C, *et al.* 2018. Mineralogical constraints on the genesis of W-Nb-Ta mineralization in the Laiziling granite (Xianghualing district, south China)[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 695~712.
- Zhang Q, Zhang R Q, Gao J F, *et al.* 2018. In-situ LA-ICP-MS trace element analyses of scheelite and wolframite: Constraints on the genesis of veinlet-disseminated and vein-type tungsten deposits, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 99: 166~179.
- Zhao W W, Zhou M F, Li Y H M, *et al.* 2017. Genetic types, mineralization styles, and geodynamic settings of Mesozoic tungsten deposits in South China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 109~140.
- Zhong Jiansheng and Jin Xin. 2017. Geological characteristics and enrichment law of tantalum-niobium deposit in Songshugang of Geyuan county[J]. *World Nonferrous Metals*, 199~200(in Chinese with English abstract).
- Zhou Min, Zeng Xiaojian and Chen Zhengqian. 2006. On the occurrence states of the element Nb and Ta in the superlarge Geyuan rare metal deposit in Jiangxi Province[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 20(4): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Zhicheng, Wang Jianwen and Yu Hanfei. 2018. Discussion on the metallogenic model of the Songshugang granite rare metal deposit in Hengfeng county, Jiangxi Province[J]. *World Nonferrous Metal*, 106~108(in Chinese with English abstract).
- Zhu Z Y, Wang R C, Che X D, *et al.* 2015. Magmatic-hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb-Ta-Zr minerals[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 749~760.
- Zhu Zeyang. 2018. *Mineralogy Study of Rare-metal Granites in South China: Case Study of Huangshan and Songshugang Granite, Jiangxi Province*[D]. Nanjing: Nanjing University.

附中文参考文献

- 陈 贤, 刘家军, 张德会, 等. 2014. 热液矿床中锌的迁移、沉淀机制综述[J]. *高校地质学报*, 20: 388~406.
- 黄定堂. 1999. 江西横峰松树岗钨锡铌钽多金属矿床成因探讨[J]. *有色金属矿产与勘查*, 8(4): 231~236.
- 黄定堂. 2003. 灵山岩体演化特征及其与稀有金属的成矿关系[J]. *地质与勘探*, 39(4): 35~40.
- 刘永超, 李建康, 赵 正. 2017. 利用热液金刚石压腔开展黑钨矿结晶实验的初步研究[J]. *地学前缘*, 24(5): 159~166.
- 王汝成, 谢 磊, 诸泽颖, 等. 2019. 云母:花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物[J]. *岩石学报*, 35: 69~75.
- 钟建昇, 靳 鑫. 2017. 葛源松树岗钨铌矿床地质特征及富集规律[J]. *世界有色金属*, 199~200.
- 周 旻, 曾晓建, 陈正钱. 2006. 江西葛源稀有金属矿床钨铌赋存状态[J]. *江西有色金属*, 20(4): 1~5.
- 朱志成, 王建文, 俞寒飞. 2018. 江西省横峰县松树岗稀有金属矿床成矿模式探讨[J]. *世界有色金属*, 106~108.