

文章编号: 0258-7106(2012)06-1171-13

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*

黄惠兰, 常海亮, 李芳, 张春红, 谭靖, 周云

(武汉地质矿产研究所, 湖北 武汉 430205)

摘要 西华山钨矿床是一个产于燕山期花岗岩中的大脉型钨矿床。笔者利用红外显微镜、冷热台及其他相关设备对矿床中的透明矿物(石英、绿柱石和萤石)与不透明矿物(黑钨矿、黄铁矿)中的流体包裹体进行了对比研究。结果显示,共生透明矿物与不透明矿物之间,在包裹体均一温度等特征上既可基本相同又可出现很大差异。一般来说,黑钨矿能有效地保存原生流体包裹体($t_h = 300 \sim 420^\circ\text{C}$; 晶洞中为 $220 \sim 290^\circ\text{C}$),仅有少量次生包裹体($t_h = 160 \sim 280^\circ\text{C}$),而与之共生的石英中原生包裹体则几乎被破坏殆尽,现在所见到的包裹体绝大多数是次生的或是在较晚结晶时捕获的($t_h = 130 \sim 270^\circ\text{C}$)。只有未经后期应力作用和流体改造的晶洞水晶及与其共生的黑钨矿,二者获得的结果才相同或相似。绿柱石中通常有大量的次生包裹体和原生包裹体。黑钨矿与绿柱石中硅酸盐熔融包裹体的出现,表明西华山钨矿床的成矿作用始于岩浆-热液过渡阶段,其初始成矿流体是一种岩浆-热液过渡性流体,尔后才演变成单一的热水溶液。笔者认为,在进行金属矿床流体包裹体研究时,应强调共生透明矿物与不透明矿物的对比研究,在进行对比研究时,详尽的基础地质研究和包裹体岩相学观察必不可少;当单独利用透明矿物包裹体资料对金属矿床进行地质解释时,需慎之又慎。

关键词 地球化学 红外显微镜 大脉型钨矿床 共生透明矿物与不透明矿物 流体包裹体对比研究 西华山 江西
中图分类号: P618.67 文献标志码: A

A comparative study of fluid inclusions from coexisting transparent minerals and opaque minerals in Xihuashan tungsten deposit

HUANG HuiLan, CHANG HaiLiang, LI Fang, ZHANG ChunHong, TAN Jing and ZHOU Yun
(Wuhan Institute of Geology and Mineral Resources, Wuhan 430205, Hubei, China)

Abstract

The Xihuashan tungsten deposit, which has a mining history of more than 100 years, is a large vein-type deposit in Yanshanian granite. There exists controversy concerning the metallogenic conditions and ore-forming fluid properties. The fluid inclusions in nine groups of coexisting transparent minerals (quartz, beryl and fluorite) and opaque minerals (wolframite and pyrite) of the Xihuashan tungsten deposit were studied by using infrared microscopy and other related equipment. The data obtained show that characteristics of fluid inclusions in coexisting transparent and opaque minerals can be similar to or obviously different from each other. Generally, wolframite can effectively preserve primary inclusions (with only small amounts of secondary inclusions), whereas primary inclusions have almost been destroyed in associated quartz. The inclusions observed should be mainly secondary inclusions or inclusions captured during late crystallization. Only the crystals and associated wolframite

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项项目(200911043-04)的资助
第一作者简介 黄惠兰,女,1959年生,高级工程师,实验地球化学专业。Email: hhuilan502@163.com
收稿日期 2011-11-25; 改回日期 2012-07-29。张绮玲编辑。

in drusy cavities subjected to no late stress and fluid transformation have the same result. There are abundant both secondary inclusions and primary inclusions in beryls. Silicate melt inclusions were found in wolframite and beryl, indicating that the mineralization of the Xihuashan tungsten deposit began at the magma-hydrothermal transition stage. The initial ore-forming fluid was probably a magmatic-hydrothermal transitional fluid, which subsequently evolved into single hydrothermal solutions. In the authors' opinion, the comparative research on fluid inclusions in coexisting transparent minerals and opaque minerals is important for the study of metal deposits. Detailed basic geological study and petrographic observation are essential. Cautiousness must be taken when we explain the geological significance of a metal deposit, especially when we only use the transparent mineral inclusion data.

Key words: geochemistry, infrared microscopy, large vein-type wolframite deposit, coexisting transparent minerals and opaque minerals, comparative study of fluid inclusions, Xihuashan orefield in Jiangxi

西华山钨矿床是一个著名的大脉型钨矿床,已有百余年的开采史,但对于该矿床的成矿条件和成矿流体性质等方面一直存在不同的认识。盛继福等(1985)、卢焕章(1986)、刘家齐等(1987)、刘家齐(1989)、吴永乐等(1987)、魏文凤等(2011)曾对西华山钨石英中的流体包裹体进行了详细的研究,所获得的均一温度普遍较低(一般 $< 320^{\circ}\text{C}$,仅少数包裹体达到 $330\sim 400^{\circ}\text{C}$)。Campbell等(1987,1990)的研究结果表明,石英中包裹体的测定结果不能很好地反映与之共生的黑钨矿(锡石)的形成条件(石英中包裹体 t_h 平均值比黑钨矿低 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 以上),所获得的石英中包裹体的 t_h 值与西华山的有关结果大致相同。因此,有必要对西华山的石英与黑钨矿中的流体包裹体进行对比研究。另外,朱焱龄(1981)、林新多等(1986)、林新多(1998)、张德会(1987)、夏卫华等(1989)、干国良(1991)、陈毓川等(1989)、芮宗瑶等(2003)根据一系列宏观地质特征认为西华山这类大脉型钨矿床的成矿流体不是单一的热水溶液,而是一种浆-液共存的岩浆-热液过渡型矿床。如果真的如此,那么是否能在流体包裹体中找到相关证据呢?作者曾在西华山黑钨矿-石英脉中的绿柱石内发现了硅酸盐熔融包裹体,并进行了较详细的研究(常海亮等,2001,2002,2007;黄惠兰等,2006),但黑钨矿中是否也有类似的包裹体?有鉴于此,作者利用红外显微镜、冷热台及其他相关设备,对西华山钨矿床不同中段(从564到185共8个中段)的黑钨矿、黄铁矿、闪锌矿、绿柱石、萤石和石英(含晶洞中的水晶)中的流体包裹体进行了系统的对比研究,获得了许多新资料。

1 矿床地质概况

西华山钨矿床是一个产于岩体中的大脉型钨矿床(矿脉最长超过 1000 m ,脉幅最宽可达 3.6 m)。岩体由斑状中-细粒黑云母花岗岩和中-细粒黑云母花岗岩组成,具有高硅、富碱、过铝的特征,并呈岩株状侵入于寒武系浅变质岩中(见黄惠兰等,2006文献图1)。含矿石英脉呈狭长的薄板状近于平行直立、成群分布在岩体顶部内接触带中。根据矿物共生组合和先后顺序,可将成矿作用分为4个阶段:硅酸盐阶段、氧化物阶段、硫化物阶段和碳酸盐阶段,并呈现典型的“逆向”分带现象。即高温矿物通常分布在矿脉的上部和脉体的边部,而低温矿物主要出现在脉体的中心部位(水平方向)和矿脉的下部(垂直方向)。以299号脉为例,在水平方向上,由脉壁至脉中心相继出现辉钼矿、绿柱石、锡石、黑钨矿和硫化物。在垂直方向上,矿脉上部常见萤石、黄玉、锡石、绿柱石、黑钨矿和辉钼矿;中上部富含黑钨矿和绿柱石;中下部黑钨矿减少而硫化物和白钨矿增多;至矿脉下部很难找到黑钨矿,而碳酸盐等相应增多。在上述原生沉淀分带的前提下,矿物之间的相互交代溶蚀、包含和穿切等现象亦可见及,同一种矿物亦可出现不同的世代。

黑钨矿一般结晶较粗大,多数长度为 $2\sim 8\text{ cm}$,最长可达 50 cm 以上。晶体一般垂直或者斜交脉壁生长,多数成集合体形式(也有成单晶形式)与石英镶嵌在一起,二者形成互边接触,界线平直(图2 II-3)。很少存在溶蚀或交代现象。与石英是一种较典

型的共生关系。黑钨矿还经常与锡石、辉钼矿、绿柱石或其他硫化物一起呈集合体产出,它们主要为共生关系,也存在溶蚀和交代现象。

应该强调指出的是,西华山脉钨矿床在野外地质特征、矿脉结构构造、矿物共生组合以及稳定同位素特征等方面与普通石英脉不同,明显具岩浆-热液过渡型矿床的特征。成矿作用经历了长期复杂的演化,后期改造作用较明显。

2 实验方法和包裹体岩相学特征

2.1 样品制备、实验方法及设备

即使在红外光下,金属矿物的透光性也不是很理想。因此,测温片的厚度控制在 0.05~0.2 mm 之间。

不透明矿物中流体包裹体的测定是在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室运用红外显微测温装置进行的。该装置由 Olympus 主体显微镜及安装在其顶部的 HAMAMATSU C2741-031ER 红外光谱 TV 成像摄影仪和安装在 Olympus 显微镜物台上的 Linkam MD600 型显微冷热台以及相关计算机等组成。其加热-冷冻系统曾用可见光和红外光 2 种光源分别测量已知熔化温度的一系列标准物质,结果显示 2 种光源之间的测量不存在系统误差(曹晓峰等 2009),冰点温度的测量精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,均一温度的测量精度约 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。曹晓峰等(2009)还进行了红外线光源强度对黑钨矿中包裹体均一温度和冰点温度影响的试验,结果表明,对于半透明的黑钨矿来说,其红外吸收热效应很小,所使用的光源强度对包裹体测定所产生的影响皆在测试误差范围之内。为了降低测量误差,无论是均一法还是冷冻法都采取了 Goldstein 等(1994)的循环冷冻-加热技术。

透明矿物中流体包裹体的测定是在 Linkam THMS 600 型显微冷热台中进行的。冷热台事先用已知温度的标准物质进行校正。在 $-56.6\sim 0^{\circ}\text{C}$ 和 $100\sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内其测量误差分别为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

熔融包裹体测定是在常压且未抽真空和未使用保护性气体的条件下,在 Leitz 1350 热台中进行的。测定前曾用一系列已知熔化温度的标准物质进行了温度校正,其误差约为 $\pm 5\%$,测定中始终采用了缓慢升温(小于 $4^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$),按阶段恒温(每阶段升温

$\pm 30^{\circ}\text{C}$ 后便恒温 20 分钟到 4 小时)等措施,直到固相全部熔化或者气泡完全消失。

2.2 包裹体岩相学

西华山黑钨矿石英脉中流体包裹体十分发育。按其成因性质可以分为原生、次生和假次生 3 大类;按其主要组成成分和室温时的组成相态可将包裹体分为硅酸盐熔融包裹体、水溶液包裹体和含 CO_2 水溶液包裹体 3 个大类(后两类又统称气液包裹体)。

I. 硅酸盐熔融包裹体。这类包裹体主要分布在 V299、V279 和 V500 矿脉的上部或靠脉体边部的绿柱石和黑钨矿中。这些包裹体在晶体中沿晶体延长方向成群分布或孤立分布,形态较为规则,多呈负晶形、小板状、柱状、椭圆形等(图 1 I-4、I-5、I-7、I-8 和图 2 II-1、II-2)。包裹体的大小和相对冷却速度,可影响其中的硅酸盐组分的结晶程度。当包裹体的体积 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 时,熔融包裹体基本上以玻璃质为主,隐约有少量雏晶和流体物质(图 1 I-4);随着包裹体的体积增大,结晶作用有所增强,不仅可见到明显的气泡,而且在正交偏光镜下可见到具有弱干涉色的小子晶(图 2 II-1);当包裹体的体积 $\geq 25\ \mu\text{m}$ 时,其结晶程度可以很高,形成由石英+浅色云母+ $\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$ +V 等组成的结晶质熔融包裹体。有些熔融包裹体中同时含有过量的不混溶水质流体,本文称之为流体-熔融包裹体。这种包裹体与普通水溶液包裹体明显不同,水溶液包裹体有圆气泡,水溶液与主晶的折光率相差甚远,故包裹体的界线很清楚,颜色深浅一致。硅酸盐熔融包裹体所捕获的是一种含挥发成分(主要是 H_2O)的岩浆,它在缓慢冷却过程中会出现成核-结晶并分离出流体物质。而这种流体-熔融包裹体很小,难于成核(Roedder, 1979),故基本上由隐晶质+玻璃质和分散在固体空隙的流体物质组成。细小固体物质与主晶的折光率较接近,其接触界线总是若隐若现、若明若暗(明亮处是晶质、隐晶质或玻璃等,暗处为气体等),它与偶然封存的捕获晶+流体等混合物不同,因为捕获晶一般是单个晶体,不可能是集合体状,并且捕获晶可以伸出包裹体外部,甚至在主晶中可见到同类晶体(Roedder, 1979)。

II. 水溶液包裹体。这是西华山最普遍最常见的一种包裹体,主要分布在石英、绿柱石、萤石、黑钨矿和黄铁矿中。按其组成相态又可粗略分为 2 种: II₁-单相水溶液包裹体,数量较少,并且主要是次生的; II₂-两相水溶液包裹体,这种包裹体的数量很多。

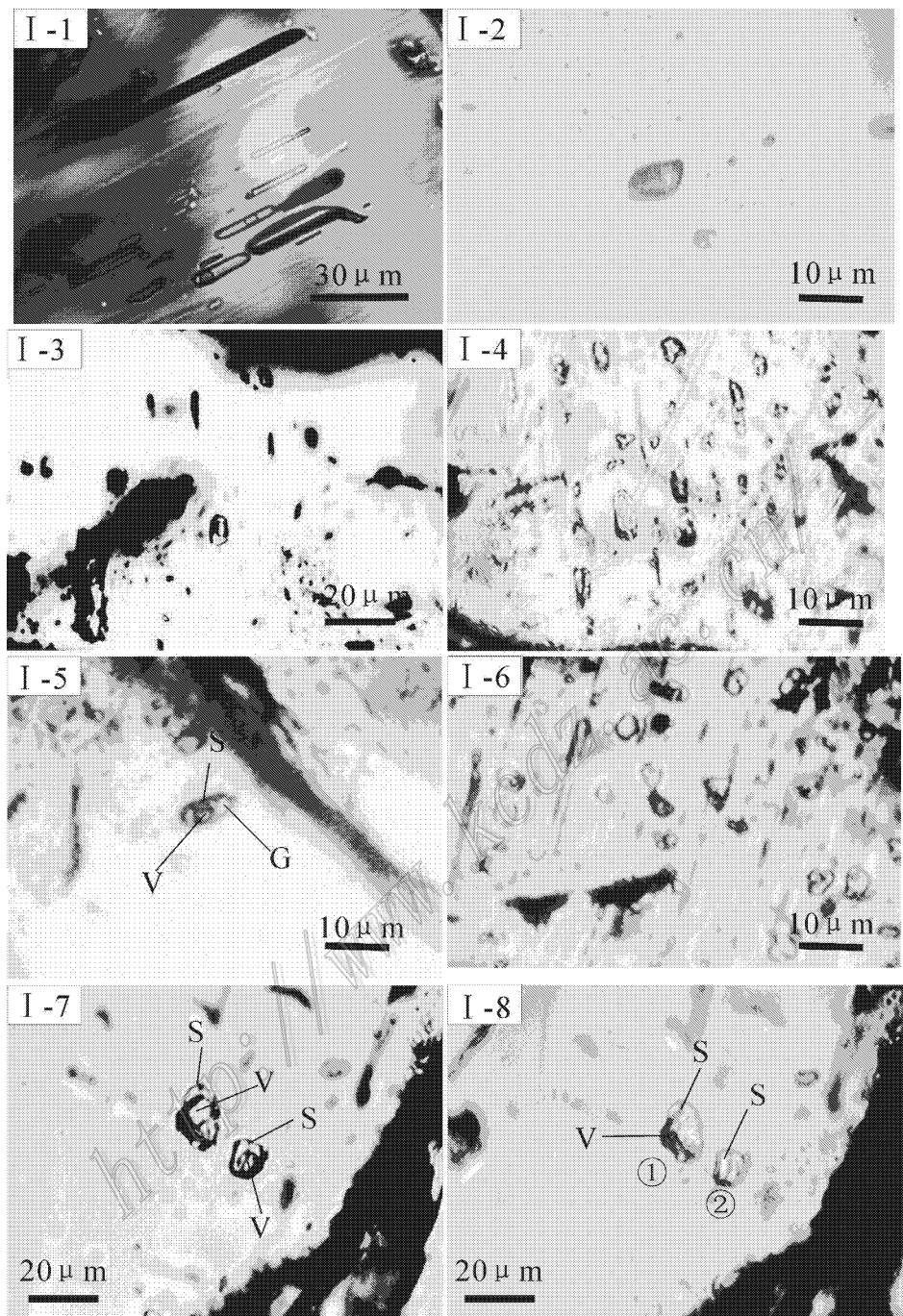


图1 流体包裹体照片(I)

I-1. 黑钨矿中的两相气包裹体(560中段 V590);I-2. 黑钨矿中的两相气包裹体(483中段 V299);I-3. 黑钨矿中的两相气包裹体(378中段 V279);I-4. 黑钨矿中的熔融包裹体(378中段 V279,室温);I-5. 黑钨矿中的熔融包裹体,680℃淬火时的情形,S—固相残余物质,G—玻璃,V—气泡(378中段 V279);I-6. 黄铁矿中两相气液包裹体(215中段 V248);I-7. 黑钨矿中流体-熔体包裹体(室温,564中段 V500);I-8. 为图版 I-7 中包裹体加热至 440~450℃时的情形,可以看出其中①号包裹体中的气泡还有一小点未消失,而②号包裹体中的气泡已完全消失(564中段 V500)

Fig.1 Photos of the fluid inclusions(I)

I-1. Gas-liquid inclusions in wolframite(560-V590);I-2. Gas-liquid inclusions in wolframite(483-V299);I-3. Gas-liquid inclusions in wolframite(378-V279);I-4. Melting inclusions in wolframite(378-V279 room temperature);I-5. Fluid-melting inclusions in wolframite, quenching at the temperature of 680℃;S—Solid residues,G—Glass,V—Gas bubble(378-V279);I-6. Gas-liquid inclusions in pyrite(215-V248);I-7. Fluid-melting inclusions in wolframite(room temperature,564-V500);I-8. At 440℃~450℃ in I-7, a little gas bubble in the inclusion of No.①, accompanied by the disappearance of the gas bubble in the inclusion of No.②(564-V500)

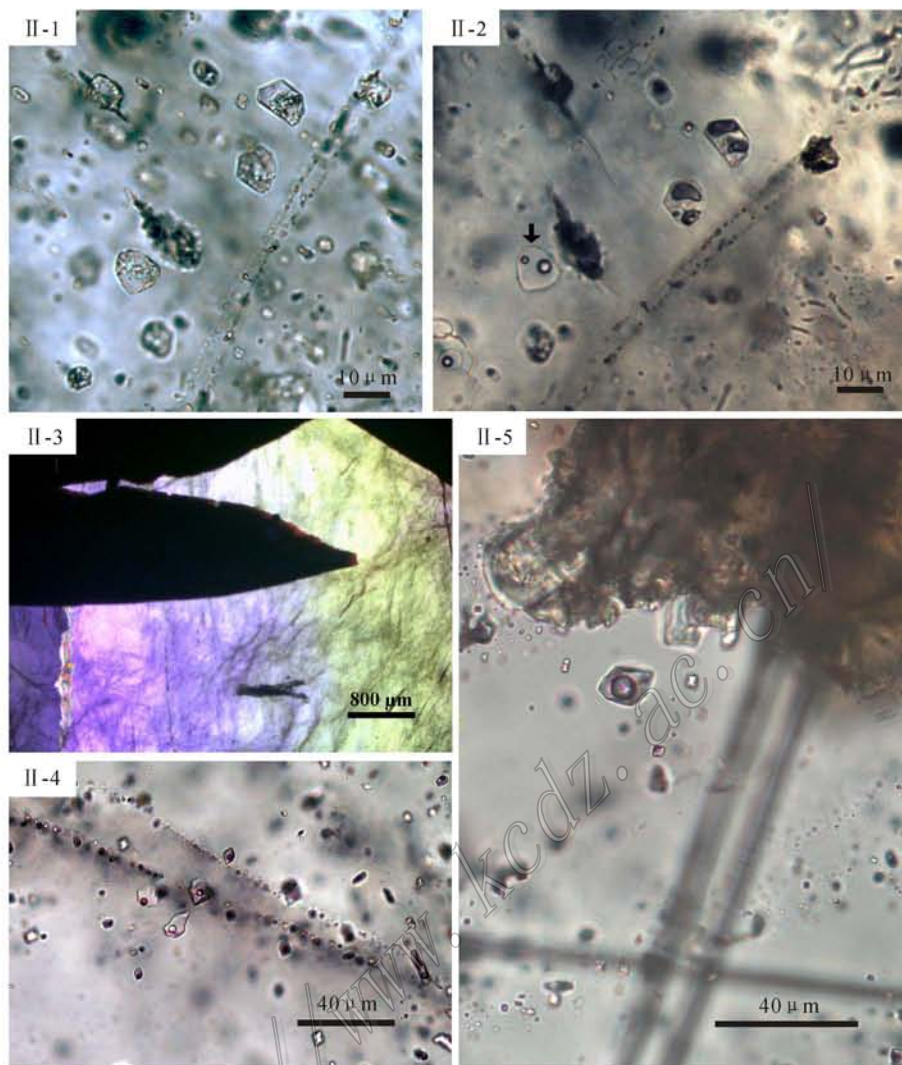


图 2 流体包裹体照片(II)

II-1. 绿柱石中熔融包裹体(483中段 V299)(室温时); II-2. 为 II-1 中包裹体加热至 720℃ 淬火后的情形。可以看出至少有 2 个包裹体的固相已全部熔化,有一个包裹体的玻璃中出现两个分散的气泡(483中段 V299, 视域左下边); II-3. 共生石英与黑钨矿的接触关系,石英中充满了沿裂隙分布的次生包裹体群,晶体中的那些灰色-黑色点状或带状物(185中段 V248); II-4. 石英中的次生气液包裹体(378中段 V279); II-5. 石英中的原生气液包裹体(215中段 V248)

Fig. 2 Photos of the fluid inclusions (II)

II-1. Melting inclusions of silicate in beryl (483-V299, at room temperature); II-2. When inclusions in II-1 were heated to 720°C, at least two inclusions were melted. There were 2 gas bubbles in glass of an inclusion (483-V299, bottom left of the field of vision); II-3. Mutual contact between quartz and wolframite, the gray-black dusts or ribbons in quartz are secondary inclusions (185-V248); II-4. Primary gas-liquid inclusions in quartz (215-V248); II-5. Secondary gas-liquid inclusions in quartz (378-V279)

根据冷冻时的共结温度,可将两相气液包裹体分为 2 个体系:a. 共结温度为 $-21^{\circ}\text{C} \pm$, 为 $\text{H}_2\text{O}-(\text{KCl})-\text{Na}-\text{Cl}$ 体系,这种包裹体最多;b. 包裹体的共结温度明显低于 -21°C ,表明其中含有一定数量的二价阳离子,这类包裹体往往与金属硫化物阶段或碳酸盐阶段有一定联系。水溶液包裹体的气相体积分数 5%~35%;包裹体大小一般 $< 20 \mu\text{m}$,有的可达 $40 \sim 120 \mu\text{m}$;主要为圆形、椭圆形和不规则状,也有一部

分呈规则状或负晶形。

III. 含 CO_2 包裹体。这种包裹体在西华山的数量不多。但不同包裹体中的 CO_2 所占的比例及其均一温度范围十分广泛。这种包裹体通常以 H_2O 溶液为主和含有较少 LCO_2 与 VCO_2 ,但也有以 CO_2 为主仅含少量 H_2O ,或者仅由 $\text{LCO}_2 + \text{VCO}_2$ 组成,有的则为 VCO_2 包裹体。包裹体的均一方式既可均一成水溶液又可均一成 CO_2 ,还可成临界均一方式。多数

含 CO_2 包裹体中的 CO_2 在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ (特别是 $28\sim 30^\circ\text{C}$) 均一成气相 CO_2 , 还有一部分大致在 $-23\sim -7^\circ\text{C}$ 之间均一成液相 CO_2 。含 CO_2 包裹体的形态主要为圆形、椭圆形、小柱状或各种不规则状, 大小为 $3\sim 25\ \mu\text{m}$, 在黑钨矿中往往独立成群分布, 在石英中有少量孤立分布或独立成群分布, 更多的是与水溶液包裹体混在一起, 并且气相分数相差较大, 少数沿裂隙分布。在绿柱石中含 CO_2 包裹体呈孤立分布或者沿裂隙分布。石英脉中含 CO_2 包裹体的这种多样性, 可能反映它具有不同的封闭史, 或是与其中的 CH_4 、 N_2 数量有关。特别是在石英发生碎裂时, 含 CO_2 包裹体可能出现泄漏, 后又重新圈闭。

总之, 在西华山钨矿床的黑钨矿中, 包裹体数量较少, 类型较简单, 相比关系较稳定, 包裹体大小适中, 形态较规则, 多顺晶体延长方向分布。次生包裹体较少且较易与原生包裹体区分, 有时还出现硅酸盐熔融包裹体。黄铁矿中的包裹体特征大致与黑钨矿近似。石英中的包裹体数量很多, 全是水溶液包裹体, 直径小(少数较大), 气相分数变化大, 形态多变, 分布形式多样, 主要是次生的或在石英重结晶时形成的包裹体, 而且越是成矿作用早期阶段或者靠脉体上部的石英, 其中的次生包裹体越发育。在晶洞中, 无论是石英还是黑钨矿, 都只有形态规则的原生包裹体而无次生包裹体。在下部中段或硫化物阶段的石英中, 往往有较多的原生气液包裹体。

3 测定结果

3.1 流体包裹体显微测温

流体包裹体测温结果列于表 1、图 3 和图 4。

(1) 黑钨矿: 其原生两相气液包裹体和含 CO_2 水溶液包裹体的均一温度很集中, 主要在 $300\sim 420^\circ\text{C}$ 之间; 次生包裹体很少, $t_h = 160\sim 280^\circ\text{C}$ 。其中, 硫化物阶段黑钨矿原生气液包裹体的均一温度稍低, 为 $300\sim 360^\circ\text{C}$; 晶洞中黑钨矿原生气液包裹体的均一温度更低 ($220\sim 290^\circ\text{C}$)。黑钨矿中气液包裹体的这一温度变化趋势与矿床原生分带现象一致。即在水平方向上, 边部温度高, 而中心部位温度低; 在垂直方向上, 上部温度高而下部温度低。在矿体上部中段的黑钨矿中, 次生包裹体相对较发育, 可能意味着那里遭受后期应力作用和流体改造较强烈。黑钨矿中气液包裹体的盐度也较集中, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要为 $5\%\sim 9\%$, 少数可低至 3.5% 或高至 17.4% 。

黑钨矿中的熔融包裹体, 由于主晶不透明、硬度较低和样品数量少等原因, 只获得如下结果: ① 利用两面抛光的测温片在红外显微镜及 Linkam MD600 型冷热台中进行加热, 当 $t = 440\sim 450^\circ\text{C}$ 时, 熔融包裹体(流体-熔体包裹体)中的气泡消失或者即将消失, 而其中的玻璃和晶质物无变化(图 1 I-8)。表明它不是普通水溶液包裹体, 也不是熔体+捕获晶。② 将厚度约 $2\sim 3\ \text{mm}$ 的黑钨矿碎片数块装于石英管并置于马弗炉中加热到 680°C , 恒温半小时以上后取出淬火, 将碎片制成两面抛光的测温片, 并用红外显微镜检查, 发现其中的熔融包裹体产生了强烈熔化。包裹体呈现出由新的熔融体(淬火后变成透明的玻璃)和少量残余固体物质以及圆形气泡组成的模样(图 1 I-5), 充分表明这是一种硅酸盐熔融包裹体。但因为黑钨矿硬度较低, 在常压下进行高温加热时易发生泄漏甚至破裂, 从而使其中的挥发分逸散而使熔化温度升高, 故在 680°C 时还有较多固体物质未全部熔化。结合其他宏观地质依据以及共生绿柱石中熔融包裹体的研究结果, 认为黑钨矿的成矿作用始于岩浆-热液过渡阶段。其初始流体是一种岩浆-热液过渡型流体, 后来才逐渐演化成单一的热水溶液。

(2) 黄铁矿: 其中的水溶液包裹体的均一温度为 $300\sim 310^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 6.6% 。

(3) 石英: 本次进行对比的各组石英样品中, 有 8 组为矿脉中的块状石英。显微测温结果显示, 块状石英中包裹体的 t_h 值不能有效地反映与其共生黑钨矿的形成条件。其中不仅没有熔融包裹体, 而且两相气液包裹体或含 CO_2 水溶液包裹体的均一温度一般都很低, 主要集中在 $130\sim 280^\circ\text{C}$ 之间, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 在 $0.4\%\sim 16\%$ 范围内连续变化(以 $5\%\sim 10\%$ 较多), 与盛继福等(1985)、卢焕章(1986)、刘家齐等(1987)、吴永乐等(1987)的相关结果基本一致。石英中气液包裹体的均一温度比共生黑钨矿中同类包裹体的均一温度平均低 $100\sim 160^\circ\text{C}$, 与黑钨矿中次生包裹体之均一温度值($160\sim 280^\circ\text{C}$)大致相当。在这 8 组块状石英中, 至少有 5 组石英(主要是早期硅酸盐阶段-氧化物阶段或者相对在上部的中段如 564-V500、483-V299 和 290-V248)的气液包裹体 $t_h \leq 300^\circ\text{C}$ (基本上全是沿裂隙分布的次生包裹体), 其余 3 组石英(主要是靠下部中段或与硫化物阶段有关的石英, 如 378-V279、270-V248 和 215-V248)中保存有少量 $t_h = 300\sim 400^\circ\text{C}$ 的原生包裹体, 它们的

表 1 西华山钨矿床黑钨矿-石英脉的流体包裹体均一温度及盐度

Table 1 Homogenization temperature and salinities of fluid inclusions from wolframite-quartz veins in the Xihuashan tungsten deposit

| 位置及矿物名称 | $t_h / ^\circ\text{C}$ | $t_m / ^\circ\text{C}$ | $w(\text{NaCl}_{\text{eq}}) / \%$ | 位置及矿物名称 | $t_h / ^\circ\text{C}$ | $t_m / ^\circ\text{C}$ | $w(\text{NaCl}_{\text{eq}}) / \%$ |
|--------------------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 564 中段 (V500) | | | | 378 中段(V279) | | | |
| 黑钨矿 | 180(3) | -3.1 | 5.1 | 190~198(6) | -2.1~-2.8(2) | 3.6~4.7 | |
| | 210~230(9) | -3.5(4) | 5.7 | 205~210(3) | -2.5~-2.7(2) | 4.2~4.5 | |
| | 280 | -4.8 | 7.6 | 250~251(2) | -3~-3.1(2) | 5~5.1 | |
| | 330~350(13) | -4.8~-5.0(4) | 7.6~7.9 | 325~350(2) | -3.8~-4.1(2) | 6.2~6.6 | |
| | 351~365(4) | -5.1~-6.2(2) | 8~9.5 | 178~187(4) | -6.3~-6.6(3) | 9.6~10 | |
| | 380 | -7 | 10.5 | 190~206(8) | -6~-6.5(5) | 9.2~9.9 | |
| 石英 | 140 | -12 | 16 | 220~240(2) | -3.1 | 5.1 | |
| | 150~160(4) | -3.5~-3.7(4) | 5.7~6 | 290 中段(V248) | | | |
| | 165~170(4) | -3.9~-9.8(4) | 6.3~13.7 | 225~270(4) | -3.4 | 5.6 | |
| 246~250 (3) | -5~-5.5(3) | 8.3~9.1 | 330~350(10) | -3.8~-4.1(2) | 6.2~6.6 | | |
| 564 中段 (V500) | | | | 355~365(9) | -4~-4.3(4) | 6.5~6.9 | |
| 水晶 (原生包裹体), $t_e=21^\circ\text{C}$ | 210~215(8) | -0.8~-1(4) | 1.4~1.7 | 370~380(2) | -4.1 | 6.6 | |
| | 261~268(2) | -2.1(2) | 3.5 | 146~170(3) | -3.1 | 5.1 | |
| | 290~310(8) | -1.2~-2.0(8) | 2.0~3.4 | 180~198(12) | -0.2~-3.9(2) | 0.35~6.3 | |
| 水晶 (假次生包裹体), $t_e=35\sim 26^\circ\text{C}$ | 175~180(3) | -5.3~-6.5(3) | 8.3~9.9 | 205~215(11) | -0.3~-5.8(5) | 0.5~9 | |
| | 181~190(11) | -4.1~-5.2(6) | 6.6~8.2 | 216~225(6) | -3.6~-6.2(4) | 5.9~9.5 | |
| | 201(5) | -5.0~-5.2(2) | 7.9~8.2 | 230~260(7) | -3.7~-6.1(2) | 6~9.3 | |
| 560 中段 (V590 晶洞中) | | | | 268~270(4) | -3.8~-7.5(3) | 4.9~6.2 | |
| 黑钨矿 | 215~230(6) | -2.7~-3.2(2) | 4.5~5.3 | 305 | | | |
| | 235~269(8) | -2.8~-3.1(4) | 4.7~5.1 | 270 中段 (V248) | | | |
| | 280~290(3) | -2.6~-3.3(2) | 4.3~5.4 | 310~350(3) | -6.9~-8.2(2) | | |
| 水晶 | 210~230(6) | -0.2~-3(6) | 0.4~5 | 黑钨矿 | 370~388(2) | -4.3 | 6.9 |
| | 235~240(6) | -3.3~-3.8(3) | 5.4~6.2 | 412~420(2) | -13.2~-13.6(2) | 17 | |
| 483 中段 (V299) | | | | 310~320(2) | -6.8 | 10.2 | |
| 黑钨矿 | 330~340(18) | -3.6~-4.2(4) | 5.9~6.7 | 330~340(2) | -7.8 | 11.5 | |
| | 345~350(6) | -4.1(2) | 6.6 | 215 中段 (V248) | | | |
| | 355~365(8) | -4~-4.2(3) | 6.5~6.7 | 296~310(4) | -3.3 | 5.4 | |
| | 370~380(3) | -4.1~-4.2(2) | 6.6~6.7 | 黑钨矿 | 325~340(9) | -3.5 | 5.7 |
| | 160~170(3) | -2.5~-2.6(2) | 4.2~4.3 | 350~360(9) | -3.8 | 6.2 | |
| 石英 | 180~190(5) | | | 140~150(4) | -2~-2.2(3) | 3.5~3.7 | |
| | 198~208(4) | -2.1~-2.4(2) | 3~4 | 201~210(6) | -3.5~-4.8(2) | 5.7~7.6 | |
| | 210~230(12) | -2.2~-2.6(5) | 3.7~4.3 | 220~232(4) | -4.9 | 7.7 | |
| | 236~248(3) | -3.9~-4.6(2) | 6.3~7.3 | 160~180(2) | -5.4~-6.7(7) | 8.4~10.1 | |
| | 135~152(6) | -2.6~-4.2(3) | 4.3~6.7 | 185~192(8) | | | |
| 绿柱石 | 190~192(2) | -2.8~-2.9(2) | 4.7~4.8 | 210~235(5) | -5.5~-5.8(2) | 8.6~9 | |
| | 230~250(9) | -3~-3.9(3) | 5.0~6.3 | 270~294(12) | | | |
| | 260~270(15) | -3.8~-4(4) | 6.2~6.5 | 298~303(2) | -6.1~-7(2) | 5.8~9.3 | |
| | 280~301(5) | -3.5~-4.1(3) | 5.7~6.6 | 365~400(4) | -5~-7.8(2) | 4.4~9.1 | |
| | 290 中段 (V208) | | | | 185 中段 (V248) | | |
| 黑钨矿 | 330~340(4) | -3.2~-3.5(2) | 5.3~5.7 | 黑钨矿 | 350~380(2) | | |
| | 342~355(5) | -3.1~-3.2(2) | 5.1~5.3 | 210~220(6) | | | |
| 石英 | 130~140(3) | -3.2~-3.5(3) | 5.3~5.7 | 石英 | 231~245(4) | -4.1 | 6.6 |
| | 160~170(4) | -4.1 | 6.7 | 247~248(3) | -4.5~-4.8(2) | 7.2~7.6 | |

注:括号内为包裹体数。

均一温度值与共生黑钨矿的 t_h 一致或者稍低,且二者的次生包裹体 t_h 值也基本一致。只是石英中次

生包裹体特别发育,而黑钨矿中次生包裹体很少。上述现象似乎表明,上部或相对形成较早的矿体部

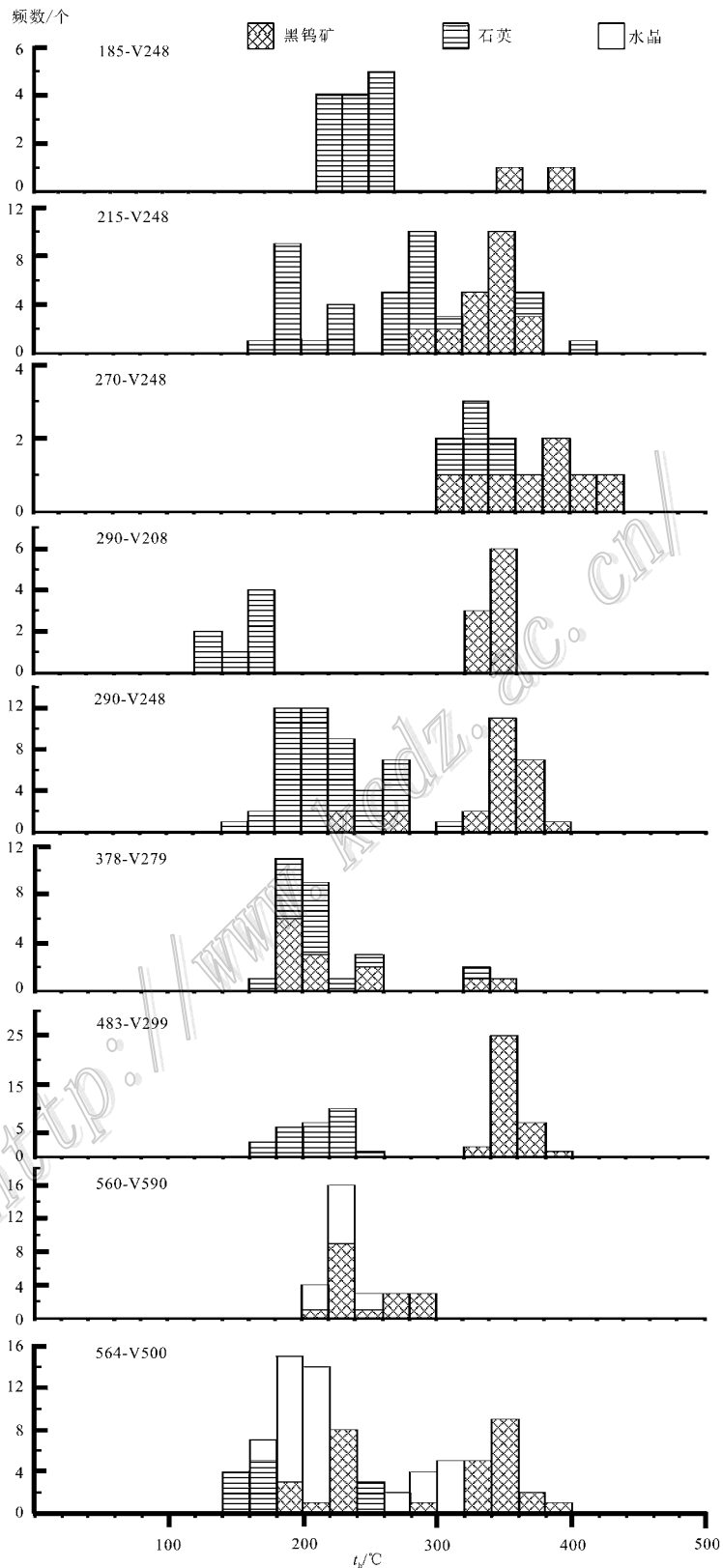


图 3 黑钨矿-石英中气液包裹体均一温度直方图(熔融包裹体的均一温度未列出)

Fig. 3 Histogram of homogenization temperature of gas-liquid inclusions in wolframite-quartz

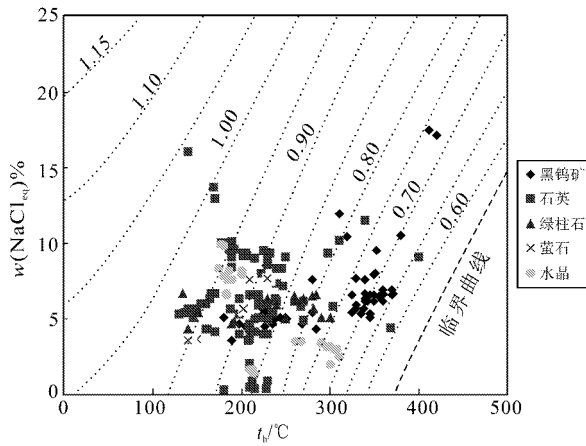


图 4 萤石-绿柱石-石英-黑钨矿中流体包裹体均一温度-盐度和密度分布图

Fig. 4 Frequency distribution of homogenization temperature, salinities and densities of fluid inclusions in fluorite-beryl-quartz and wolframite

分,受后期改造相对较强,而在后期应力作用和流体改造下,黑钨矿比石英有较好的稳定性,能较多地保存原生包裹体。

本次所对比的 9 组样品中,唯一在 t_h 与盐度方面完全与共生黑钨矿一致的是晶洞中的水晶。显然是由于后期应力作用和流体改造无法传递和作用到晶洞内有关晶体上,故水晶和黑钨矿中都有极漂亮的原生包裹体,二者在均一温度上基本相同或完全一致。据刘家齐等(1987)研究,该类晶洞水晶中的包裹体从晶体中心部分(或根部)至晶体边缘(或尾部),其均一温度由 320°C 逐渐降至 150°C,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 相应由 7.5% 降至 0.9%。虽然在本测定结果中,黑钨矿与水晶的均一温度和盐度仍有某些差异,但都在刘家齐等(1987)对整个晶体测定结果范围之内,其差异主要与被测碎片在晶体中的部位不同有关。

据镜下观察,石英中气液包裹体在成分上大致存在如下演化关系:早期或较早期形成的气液包裹体为简单的 $\text{H}_2\text{O}(\text{KCl})\text{-NaCl}$ 体系,有时含有少量 CO_2 。而较晚形成的气液包裹体中有时含有少量二价阳离子(共结温度 $\ll 21^\circ\text{C}$),最后形成的气液包裹体为盐度很低的 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 溶液。

(4) 绿柱石:共获得了 36 个水溶液包裹体的均一温度值, $t_h = 135 \sim 301^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 4.3%~6.7%, 其中绝大多数是次生的。在晶体中,未受后期应力影响和未发生重结晶的局部地方尚保

存有较多的硅酸盐熔融包裹体($t_h = 680 \sim 720^\circ\text{C}$, 图 2 II-2)。这与常海亮等(2002;2007)的研究结果基本一致。刘家齐等(1987)曾获得同类样品绿柱石中两相气液包裹体的均一温度为 240~340°C;而黄惠兰等(2006)测出该样品绿柱石中原生气液包裹体的均一温度可高至 340~387°C。在西华山,绿柱石仅限于成矿早期硅酸盐阶段和氧化物阶段,绿柱石普遍为良好的自形晶,可以在显微镜下清楚地看到同一晶体中,不同微区的包裹体类型、均一温度和盐度等有很大差别。例如,在直径约 4 mm 的六边形绿柱石晶体中,熔融包裹体仅出现在晶体内部后期裂隙和流体尚未通达的局部(这里显得很光洁透明),而很多气液包裹体分布在大小裂隙附近,在晶体边缘出现成群的单相水溶液包裹体(有时也有小气泡)。它们的均一温度值相差甚远。

(5) 萤石:共获得 14 个包裹体的均一温度值(分布在硫化物阶段),其 $t_h = 140 \sim 230^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 3.4%~7.7%。

3.2 石英中单个包裹体的激光拉曼光谱分析

激光拉曼光谱分析是由西安地矿所王志海研究员帮助完成的。仪器为英国 Renishaw 公司 Invia 型激光拉曼探针。Ar⁺ 激光器波长为 514.5 nm, 激光功率 40 mW, 扫描速度为 10 s/6 次叠加, 光谱仪狭缝为 10 μm , 仪器编号为 SX-02。测试对象为石英中的两相气液包裹体和含 $\text{CO}_2(\text{CH}_4)$ 包裹体。结果如图 5 所示。测试结果表明,即使在同一样品(如 185 中段 V248)中,不同两相水溶液包裹体的组成成分亦可有较大差别。显示这些包裹体可能具有不同的捕获史或存在非均匀混合现象。总的来说,气相成分以 CO_2 为主(个别为纯 CO_2 , 如图 5G), 其次是 CH_4 (如图 5A、D、E、F, 有的全为 CH_4 , 如图 5C), 或含少量 N_2 (图 5F)或 H_2 (图 5B); 液相成分主要是 H_2O (或为纯 H_2O , 如图 5A), 仅有少量 CO_2 和 CH_4 。此与镜下观察以及冷冻温度结果基本一致。

4 讨论

4.1 石英与黑钨矿流体包裹体 t_h 值差异的原因

通过西华山共生石英与黑钨矿中流体包裹体的显微测温对比研究,发现块状石英的测试结果不能有效反映共生黑钨矿的形成条件。石英中不仅没有熔融包裹体,即使气液包裹体的 t_h 值也比共生黑钨矿的平均值低 100~160°C。对此, Campbell 等(1987;

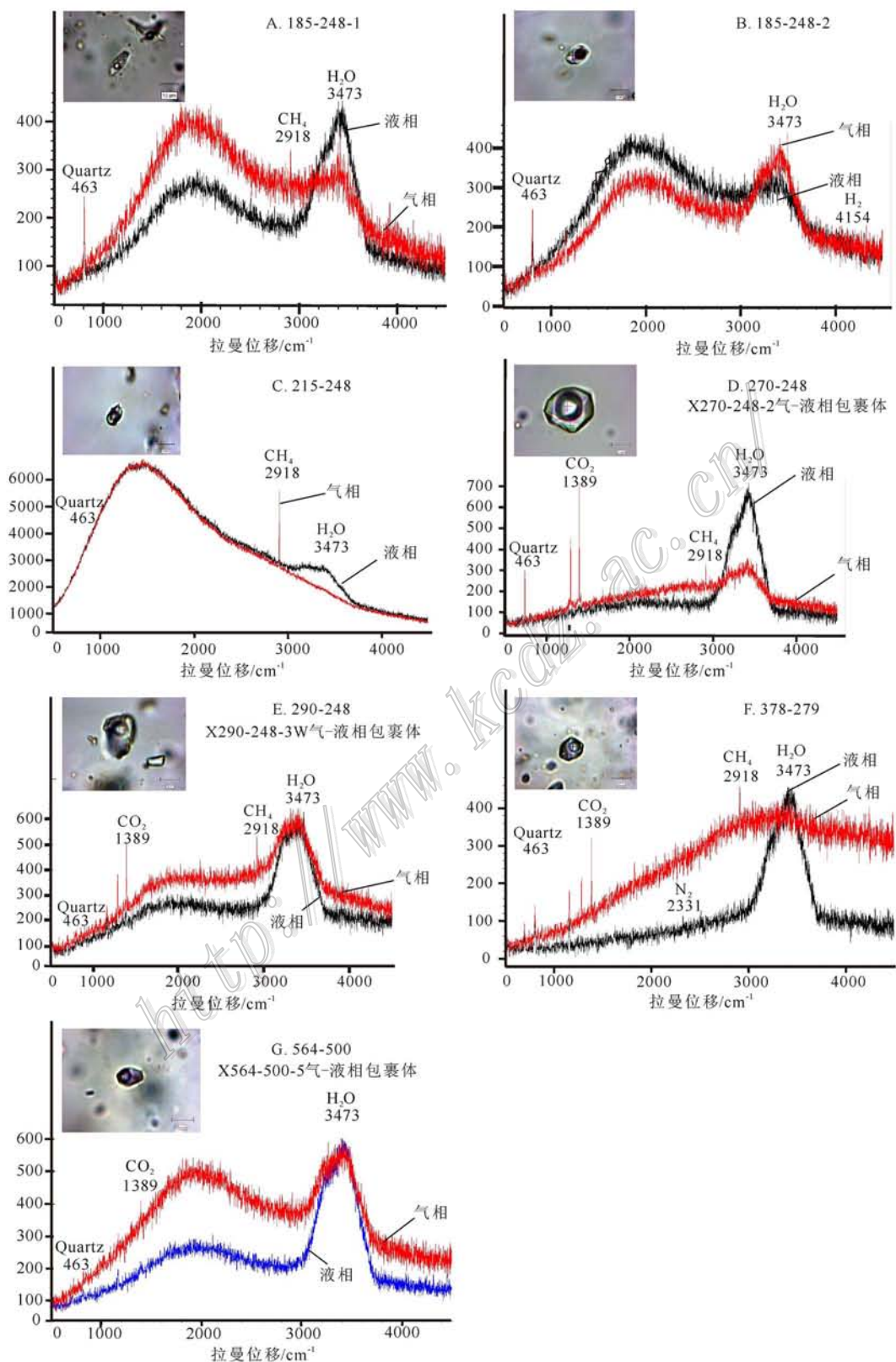


图5 石英中单个包裹体激光拉曼光谱分析结果

Fig. 5 Laser-Raman spectral analyses of inclusions in quartz

1990) 曹晓峰等(2009) 董少花等(2011) 宋生琼等(2011)的解释是石英比黑钨矿晚结晶,但是这一解释与西华山的宏观地质特征以及矿石结构构造相矛盾,因为黑钨矿在脉内一般垂直或斜交脉壁生长,从脉边部至中心都可见黑钨矿,且与石英相比只占极少数,黑钨矿完全寓于块状石英集合体中。如果没有共生的石英,相对密度高达 7.0 以上的黑钨矿不可能固定和悬浮在密度较低且没有自身形态的液体中。另外,石英与黑钨矿之间接触界线清楚,边界平直,彼此嵌入程度相当,一般不存在石英溶蚀黑钨矿的现象(图 2 II-3),即石英不可能是后来形成的。

通过系统对比研究发现,石英 t_h 值的高低主要与晶体中原生/次生包裹体的相对多少有关。而原生/次生包裹体的多少又主要与后期应力作用和流体改造的程度有关。如果未受应力作用和流体改造(如 560-V590 晶洞中的水晶与黑钨矿),那么水晶与黑钨矿都只有原生包裹体,其 t_h 值没有明显差别,这时石英(水晶)中的 t_h 值完全可反映共生黑钨矿的形成条件。即使在同一中段的同一石英脉,晶洞内、外 2 种石英的 t_h 值也可能有较大差异(如 564-V500)。晶洞内短粗状水晶中原生包裹体 $t_h = 210 \sim 310^\circ\text{C}$,而晶洞外部石英全是次生包裹体,其 t_h 值比晶洞中水晶低得多($t_h \leq 250^\circ\text{C}$)。显然不能因此得出结论:晶洞外石英比晶洞内水晶晚结晶,因其差异主要是次生包裹体引起的。在西华山黑钨矿石英脉的块状石英中,其包裹体绝大多数是次生的。这一现象不止存在于 564-V500 的一个样品,在本次对比的 8 件块状石英中,有 5 件块状石英包裹体的 $t_h \leq 300^\circ\text{C}$,其余 3 个样品中仅有极少数 $t_h = 310 \sim 400^\circ\text{C}$ 。其实,西华山的块状石英大多是与黑钨矿同时形成的,只是其中的包裹体主要是次生的。正如 Roedde(1984)所指出的那样,“尽管在某些样品中的包裹体主要是原生(特别是在月球玄武岩中和晶簇内的某些自由生长的晶体中),但大部分样品中的大多数包裹体是次生的”。如果把矿物中的次生包裹体当作原生包裹体,就会导致矿物是晚形成的结论。例如 Campbell 等(1987)在测定 Victorio 石英和黑钨矿中包裹体时,并未详细区分原生与次生包裹体,他只是“假设所测定的包裹体是原生的”,并据石英包裹体的 t_h 值明显低于黑钨矿,而推测石英比黑钨矿晚。

在对比研究中还发现,尽管与石英共生的黑钨矿中主要是原生包裹体,但随着后期应力作用和流

体改造程度不同,黑钨矿中次生、原生包裹体的数量亦相应改变。当石英(水晶)中只有原生包裹体时,共生黑钨矿中也只有原生包裹体(例如 560-V590);当石英遭受强烈的后期改造,次生包裹体特别发育时,共生黑钨矿中也出现较多的次生包裹体,且次生包裹体的 t_h 值与石英相当(如 564-V500)。当石英受后期改造较弱和其中含有少量原生气液包裹体时,与之共生的黑钨矿中仅出现少量次生包裹体,且两种矿物的原生包裹体、次生包裹体的 t_h 值大致分别相当(如 378-V279、290-V248、215-V248)。

在研究中作者还发现,即使在同一矿物晶体中,由于不同微区遭受改造的程度不同,其包裹体类型和均一温度值亦存在很大差异。如在 483-V299 的自形绿柱石中,熔融包裹体仅出现在晶体内部后期裂隙和流体尚未通达的局部区域,而在大小裂隙附近则分布有大量的两相气液包裹体。二者均一温度值相差甚远。

以上的事实充分表明,石英及共生黑钨矿大致是同时沉淀的,在 t_h 值上出现重大差异,可能与后期改造过程中二者所承受应力的程度以及对渗入流体的溶解度不同有关。石英虽无解理、硬度高和化学性质稳定,但脆性大和在水中的溶解度高;而黑钨矿虽然有解理和硬度较低,但韧性程度相对较好,特别是在水中溶解度低(尤其在 300°C 以下),而且黑钨矿在矿脉中的含量远比石英少得多,它几乎完全处于硬度很高的石英集合体的包围和保护之中,因此外来应力作用可能主要由石英承担,相同单位面积的黑钨矿所承受的外部应力可能比石英小。另外,如 Roedde(1984)所指出的那样,形成次生包裹体的原因除了产生裂隙外,还需要这种被破碎晶体对所存在的流体有一定的溶解度。流体沿裂隙渗入并且使破裂面被溶解和形成蚀坑,在后来重结晶时才会捕获较多的次生包裹体。

4.2 黑钨矿中是否存在熔融包裹体

许多学者(朱焱龄,1981;林新多等,1986;张德会,1987;夏卫华等,1989;干国良,1991;陈毓川等,1989;郭文魁,1983)从宏观上全面论述了大脉型钨矿床与岩浆热液过渡型流体的关系或与岩浆晚期热液的关系。本文仅从成矿流体角度讨论成矿过程中是否有熔体参与。

本次获得的黑钨矿(不包括晶洞中黑钨矿)中原生气液包裹体的 t_h 值大致为 $300 \sim 420^\circ\text{C}$ 。但考虑到不是所有的原生气液包裹体都与熔融包裹体直接

有关,只是温度较高的部分气液包裹体(如 $t_h = 380 \sim 420^\circ\text{C}$, 平均 400°C)与熔融包裹体是同时的;其盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $3.0\% \sim 9.0\%$ (平均约为 6.0%)。吴永乐等(1987)、郭文魁(1983)、芮宗瑶等(2003)估计西华山花岗岩岩株侵位深度约为 $4 \sim 6 \text{ km}$ (约 $100 \sim 160 \text{ MPa}$),利用 Bodnar(1994)关于 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的 $p-t$ 关系图,便可获得原生两相气液包裹体($t_h = 400^\circ\text{C}$)捕获时的温度应在 $560 \sim 680^\circ\text{C}$ 之间(而根据绿柱石中熔融包裹体的 t_h 值应为 680°C 左右,假若压力更大,其形成温度将更高)。这一温度值显然高于 Glyuk 等(1973;1980)、Kovalenk(1977)、Webster 等(1987)、熊小林等(1996)、李福春等(2003)关于与钨锡成矿作用有关的 Li-F 花岗岩之最低固相线温度($470 \sim 520^\circ\text{C}$)。表明西华山黑钨矿-石英脉的成矿早期完全可以存在残余熔融体。

5 结 论

通过西华山钨矿床共生的透明矿物与不透明矿物中流体包裹体的对比研究,可以得出如下几点结论。

(1) 共生透明矿物与不透明矿物之间在流体包裹体类型、分布特征、大小形态、均一温度和盐度等方面既可基本相同,又经常表现出很大差异。而产生差异的原因主要与 2 类矿物在后期应力作用和流体改造下的稳定性不同有关。一般来说,不透明的黑钨矿和黄铁矿具有较好的稳定性,能有效地保存原生包裹体,仅含少量次生包裹体。而与之共生的石英则较不稳定,其原生包裹体几乎被破坏殆尽,现在所见到的包裹体大多是次生的或后期重结晶时形成的。但当后期应力作用和流体改造较弱时,石英中可保存有少量原生包裹体;只有未经过后期应力作用和流体改造的石英(水晶)中,才能够只有原生包裹体,这时的测定结果与共生黑钨矿基本一致或完全相同。与黑钨矿共生的绿柱石的稳定性介于黑钨矿与石英之间,其中既有大量原生包裹体,又有大量次生包裹体。

(2) 透明矿物与不透明矿物中流体包裹体的研究具有同等重要性,各自存在不同的问题,需要具体分析区别对待。在进行相关研究中应强调共生透明矿物与不透明矿物的对比研究,在进行对比研究时,详尽的基础地质研究和包裹体岩相学观察必不可少;当单独利用透明矿物包裹体测试结果推断金属

矿床形成条件时,宜谨慎行事。

(3) 黑钨矿中熔融包裹体的发现和共生绿柱石中熔融包裹体的存在,表明西华山钨矿的成矿作用始于岩浆-热液过渡阶段,其初始流体是一种浆-液共存的过渡性流体,后来才逐渐演化成单一的热热水溶液,并由高温降至中温甚至低温。从 700°C 直至 200°C 左右,都可以形成黑钨矿,但黑钨矿的主要形成温度(考虑到压力)大致在 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间;成矿溶液的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 主要为 $5\% \sim 10\%$;水质流体主要是一种含少量 $\text{CO}_2(\text{CH}_4)$ 的 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 溶液,在成矿作用早期,溶液中的 CO_2 含量稍高,后来可含相对较高的二价阳离子,至成矿末期演变成盐度很低的水溶液。

志 谢 在实验中得到中国地质大学(武汉)资源学院吕新彪教授、南京大学倪培教授、中国科学院地球化学研究所苏文超教授的热情帮助和支持;刘家齐研究员为本研究提供了部分样品;在野外工作中得到江西西华山钨业有限公司洪应龙总工,西华山钨矿山地地质科一坑曹志伟工程师,赣南地质大队曾载林总工等的热情帮助和支持,在此特表谢意。另外,感谢审稿专家和编辑直言原稿中的不足,这对本文质量的提升具有重要帮助。

参考文献/References

- 曹晓峰,吕新彪,何谋春,牛 宏,杜保峰,梅 微. 2009. 共生黑钨矿与石英中流体包裹体红外显微镜对比研究:以瑶岗仙石英脉型钨矿床为例[J]. 矿床地质, 28(5): 611-620.
- 常海亮,黄惠兰. 2001. 西华山黑钨矿-石英脉绿柱石中熔融包裹体的发理及其意义[J]. 华南地质与矿产, 2: 21-27.
- 常海亮,黄惠兰. 2002. 西华山钨矿中熔融包裹体的初步研究与矿产成因讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2: 143-150.
- 常海亮,汪雄武,王晓地,刘家齐,黄惠兰. 2007. 西华山黑钨矿-石英脉绿柱石中熔融包裹体的成分[J]. 岩石矿物学杂志, 3: 259-268.
- 陈毓川,裴荣富,张宏良,等. 1989. 南岭地区与中生代花岗岩有关的有色及稀有金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社. 471-474.
- 郭文魁. 1983. 西华山钨矿床的金属矿化作用[J]. 矿床地质, 2: 1-12.
- 干国良. 1991. 江西脉钨矿床成矿流体性质的初步讨论[J]. 中国地质科学院宜昌地矿所刊, 第 16 号: 83-94.
- 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[J]. 矿床地质, 25(5): 562-571.
- 李福春,朱金初,饶 冰,王年生. 2003. 富锂氟花岗岩中存在岩浆成

- 因铁/锂白云母的实验证据[J]. 地球化学, 32(1):75-80.
- 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[J]. 地球科学, 11(2):153-160.
- 林新多. 1998. 岩浆-热液过渡型矿床的若干特征[J]. 现代地质, 4:485-492.
- 刘家齐, 常海亮. 1987. 南岭地区某些山期花岗岩及其脉钨矿床温压地球化学研究[A]. 宜昌地矿所, 南岭地质矿产科学研究报告集[1][C]. 武汉地质学院出版社. 145-169.
- 刘家齐. 1989. 西华山花岗岩及其成矿作用[J]. 中国地质科学院院报, 第19号:84-104.
- 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[J]. 矿物岩石, 51(2):54-60.
- 芮宗瑶, 李荫清, 王友生, 王义夫. 2003. 从流体包裹体研究探讨金属矿床形成条件[J]. 矿床地质, 22(1):13-23.
- 卢焕章. 1986. 华南钨矿成因[M]. 重庆出版社. 133-212.
- 盛继福, 李亿斗, Le B L, Giuliani G. 1985. 西华山钨矿流体包裹体及成矿作用研究[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 第2号:P44-61.
- 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[J]. 地球化学, 40(3):237-248.
- 魏文凤, 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 宋生琼, 石少华. 2011. 赣南西华山钨矿床成矿流体演化特征[J]. 矿物学报, 31(2):201-210.
- 吴永乐, 梅勇文, 刘鹏程, 蔡常良, 卢同衍. 1987. 西华山钨矿地质[M]. 北京地质出版社.
- 夏卫华, 章锦统, 冯志文, 陈紫英. 1989. 南岭花岗岩型稀有金属矿床地质[M]. 中国地质大学出版社. 112-115.
- 熊小林, 朱金初, 饶冰. 1996. 黄玉云英岩成因的初步实验研究[J]. 科学通报, 41(17):917-919.
- 张德会. 1987. 石英脉型黑钨矿床成矿流体性质的进一步讨论[J]. 地球科学, 12(2):185-192.
- 朱焱龄. 1981. 赣南钨矿地质[M]. 江西人民出版社. 324-437.
- Bodnar R J and Vityk M O. 1994. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions[A]. In: de Vivo B, Frezzotti M L, eds. Fluid inclusions in minerals: Methods and applications[C]. Blacksberg: Verginia Tach. 117-130.
- Campbell A R and Robinson-Cook S. 1987. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz[J]. Econ. Geol., 82:1640-1645.
- Campbell A R and Panter K S. 1990. Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite, and quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54:673-681.
- Goldstein R H and Reynolds T J. 1994. Systematics of inclusion in diagenetic minerals[R]. Society of Sedimentary Geology. SEPM Short Course. 31:199.
- Glyuk D S and Anfilogov V N. 1973. Phase equilibria in the system granite-H₂O-HF at a pressure of 1000 kg/cm²[J]. Geochem. Intern., 10(10):321-324.
- Glyuk D S, Trufanova L G and Bazarova S B. 1980. Phase relations in the granite-H₂O-LiF system at 1000 kg/cm²[J]. Geochem. Intern., 17(5):35-48.
- Kovalenko N I. 1977. The reactions between granite and aqueous hydrofluoric acid in relation to the origin of fluorine-bearing granites[J]. Geokhimiya, 15(4):503-515 (in Russian with English abstract).
- Roedder E. 1979. Origin and significance of magmatic inclusions[J]. Bull. Mineral., 102:487-510.
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions[J]. Reviews in Miner., 12:473-484.
- Webster J D, Holloway J R and Hervic R L. 1987. Phase equilibria of a Be, U and F-enriched vitrophyre from Spor Mountain, Utah[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51:389-402.