

湘中成矿带杏枫山 Au-W 矿床白钨矿特征及地质意义*

雷金泽^{1,2}, 张宇^{1,2**}, 时承华³, 赵廉洁^{1,2}, 成玉亮⁴, 沈鸿杰^{1,2}

(1 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南长沙 410083; 2 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 3 湖南有色产业投资集团有限责任公司, 湖南长沙 410000; 4 湖南省环境保护科学研究院, 湖南长沙 410000)

摘要 杏枫山 Au-W 矿床位于湘中 Au-Sb-W 成矿带西部, 以发育矽卡岩型钨矿化和席状石英脉型金矿化两套成矿系统为典型特征, 明显有别于区域其它 Au-W 矿床, 为进一步研究区域金、钨成矿机制提供了理想对象。文章根据野外穿切关系、矿物共生组合以及结构特征, 将杏枫山白钨矿按次序划分为早期矽卡岩型钨矿化中具振荡荡带的 Sch-1、内部结构均一的 Sch-2、多孔状的 Sch-3 和晚期席状石英脉型金矿化中结构均一的 Sch-4。Sch-1 和 Sch-2 的 Mo 含量和 Eu 异常(δEu)分别呈现逐渐降低($47.5 \times 10^{-6} \rightarrow 0.044 \times 10^{-6}$)和升高(1.74 \rightarrow 3.18)的趋势, 暗示其成矿热液氧逸度的逐步降低, 这可能与其富 Sr 特征($251 \times 10^{-6} \sim 4916 \times 10^{-6}$)和与矽卡岩矿物共生所指示的强烈水岩反应相关。同时, Sch-1 至 Sch-3 整体上与白马山印支期岩体具有相似的 Y/Ho 比值, 结合前人的年代学研究指示其成矿热液可能来自白马山印支期岩体。Sch-4 的低 Mo 含量($0.014 \times 10^{-6} \sim 0.068 \times 10^{-6}$)、高 δEu (平均值 3.96)和与磁黄铁矿的共生关系均揭示席状石英脉型金矿化成矿热液的低氧逸度特征, 其高 Sr 含量($2319 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$)也说明其形成受到明显的水岩反应控制, 这与其脉侧明显的黑云母蚀变晕特征吻合, 也揭示水岩反应及其相关的氧逸度下降可能是杏枫山金沉淀的重要控制因素。另外, 席状石英脉中电气石的发育及其脉侧的黑云母蚀变晕显示其具高温岩浆热液成矿特征, 揭示矽卡岩型钨矿化与席状石英脉型金矿化应分属两次不同的成矿事件, 可能对应白马山复式岩体不同时期的岩浆活动, 其中矽卡岩型钨矿化与白马山晚三叠世侵入岩相关, 石英脉型金矿化则可能与白马山早侏罗世岩浆活动相关, 而杏枫山矿床属于早期矽卡岩型钨矿化和晚期席状石英脉型金矿化的叠加复合成矿。

关键词 地质学; 白钨矿; 成矿流体来源; 成矿物理化学条件; 湘中成矿带; 杏枫山 Au-W 矿床

中图分类号: P618.67; P618.51

文献标志码: A

Geochemical characteristics of scheelite from Xingfengshan Au-W deposit in Xiangzhong metallogenic belt: Implications on ore genesis

LEI JinZe^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, SHI ChengHua³, ZHAO LianJie^{1,2}, CHENG YuLiang⁴ and SHEN HongJie^{1,2}

(1 Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2 School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 3 Investment Group of Hunan Nonferrous Metals Industry Co., Ltd, Changsha 410000, Hunan, China; 4 Hunan Research Academy of Environmental Science, Changsha 410000, Hunan, China)

Abstract

The Xingfengshan Au-W deposit, located in the West part of the Xiangzhong Au-Sb-W metallogenic belt, Hunan Province, is characterized by skarn W mineralization and sheeted quartz-vein Au mineralization, which is markedly different from the coexisting Au and W mineralization of other Au-W deposits in this district, and provides a window for the further study of regional Au-W ore-forming mechanism. Four generations of scheelite

* 本文得到湖南省科技创新计划资助项目(编号:2021RC4055)资助

第一作者简介 雷金泽, 1999 生, 男, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业。Email: 205011068@csu.edu.cn

** 通讯作者 张宇, 1985 生, 男, 副教授, 博士, 从事矿床学研究。Email: zyu2005@csu.edu.cn

收稿日期 2021-09-28; 改回日期 2023-04-23。孟秋熠编辑。

(Sch-1, Sch-2, Sch-3, and Sch-4) were identified based on the cross-cutting relationship of veins, mineral assemblages, and internal texture of scheelite, namely the skarn tungsten mineralization Sch-1 with oscillating zone, homogeneous Sch-2, and porous Sch-3 in the skarn W mineralization, and Sch-4 with homogeneous texture in the late sheeted quartz-vein gold mineralization. The decreased Mo contents (47.5×10^{-6} to 0.044×10^{-6}) and elevated Eu anomalies (δEu , 1.74 to 3.18) from Sch-1 to Sch-2 indicate the decreased oxygen fugacity of ore-forming fluids, which may have been related to the intense fluid-rock interaction revealed by the high Sr contents (251×10^{-6} ~ 4916×10^{-6}) of scheelite and the coexistence between scheelite and skarn minerals. Meanwhile, the similar Y/Ho ratios of Sch-1 to Sch-3 to the Indosinian plutons of Baimashan imply that the ore-forming hydrothermal of skarn W mineralization may have been derived from the Indosinian Baimashan granite. The low Mo content (0.014×10^{-6} ~ 0.068×10^{-6}), high δEu (average 3.96), and intergrowth with pyrrhotite of Sch-4 reflect low oxygen fugacity of the ore-forming hydrothermal for sheeted quartz-vein gold mineralization. The high Sr contents (2319×10^{-6} ~ 5329×10^{-6}) also indicate that the precipitation of Sch4 may be controlled by the intense fluid-rock interaction, conforming to the obvious biotite alteration halo of sheeted quartz veins. Hence, the fluid-rock reaction and the resulting decreased oxygen fugacity may play an important role in the Xingfengshan gold precipitation. Moreover, the occurrence of tourmaline and biotite alteration halo in the sheeted quartz veins also indicate the possible high-temperature magmatic-hydrothermal mineralization, which further determines that the skarn W mineralization and the sheeted quartz-vein Au mineralization at Xingfengshan may be ascribed into different metallogenic events corresponding to the magmatic activity of the Baimashan composite granitic plutons in different periods. The skarn W mineralization is related to the late Triassic magmatic activity of the Baimashan, whereas the sheeted quartz-vein Au mineralization may be related to the early Jurassic magmatic activity of it. Finally, it is inferred that the Xingfengshan Au-W deposit is a distinct deposit that the early skarn W mineralization was overprinted by the late sheeted quartz-vein Au mineralization.

Keywords: geology, scheelite, ore fluid source, ore-forming physicochemical conditions, Xiangzhong metallogenic belt, Xingfengshan Au-W deposit

江南造山带位于扬子板块和华夏板块接触部位,拥有世界最多的Sb、W和大量的Au矿产资源,其Sb储量达3.0 Mt,占世界总储量50%以上,WO₃和Au总储量分别为6.0 Mt和970 t(Mao et al., 2013; Hu et al., 2017; Li et al., 2022)。湘中成矿带位于江南造山带湖南段,区内发育众多Au-Sb-W矿床,包括龙山大型Au-Sb矿床,古台山大型Au-Sb矿床以及沃溪Au-Sb-W矿床等。这些矿床中的金、锑、钨矿化往往以共生形式产出,为同一成矿事件的产物(彭建堂, 2019)。然而,湘中成矿带西部的杏枫山Au-W矿床表现出独特的金、钨叠加矿化特征,即早期的层控矽卡岩型钨矿化被后期的席状石英脉型金矿化叠加,暗示区内Au-W成矿机制具有复杂性,提供了进一步揭示湘中成矿带金、钨成矿关系的良好窗口。另外,虽然前人对杏枫山矿床进行了较多矿物学和年代学研究(陈武等, 2013; 李惠纯等, 2016; 郭宁等, 2018; 刘佳等, 2018; 肖静芸等, 2020; 吕沅俊等, 2021),但成矿热液物理化学条件的演化过程仍然缺

乏精细的制约,限制了对2种矿化成矿机制的进一步认识。

白钨矿在热液矿床(如矽卡岩型矿床、斑岩型矿床、造山型金矿床、与侵入岩相关的金矿床等)中发育广泛(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Fu et al., 2017; 2021; Poulin et al., 2018; Xu et al., 2019)。由于白钨矿能够容纳较多的稀土元素(REE)、Sr、Mo以及Pb等微量元素,使其作为指针矿物被广泛应用于成矿作用研究,特别是反演成矿流体物理化学条件、限定成矿流体来源,以及制约矿床成因(Li et al., 2018; Fu et al., 2021; Xue et al., 2021; Miranda et al., 2022)。例如Poulin等(2018)选取不同类型(造山型、侵入岩相关、斑岩-矽卡岩型)的37个矿床的白钨矿进行内部结构、成分和同位素分析,提出白钨矿的 δEu 和Sr/Mo比值可作为判别矿床类型的指标; Song等(2014)对安徽池州地区矽卡岩型W-Mo矿床进行研究,提出白钨矿稀土元素特征可以用来约束成矿流体的演化; Han等(2020)利用白钨矿的Mo含量和

Eu异常(δEu)来限定铜山口斑岩-矽卡岩型Cu-Mo(-W)矿床成矿热液氧化还原状态的演化;Sciuba等(2020)对25个代表性造山型金矿床中的白钨矿进行成分分析,指出白钨矿的稀土元素配分特征可用于反映含金热液的来源,其微量元素特征也可用于区分造山型金矿床与其它类型金矿。

本次研究在系统的野外调研及室内显微观察的基础上,利用阴极发光(CL)和原位LA-ICP-MS微区测试方法对杏枫山Au-W矿床2类矿化中的白钨矿进行精细的内部结构观察和微量元素测试,旨在揭示杏枫山矿床两套矿化系统的成矿流体来源、成矿物理化学条件的演化,并为区域金、钨矿化的成矿机制提供进一步的认识。

1 地质背景

1.1 区域地质背景

湘中成矿带位于扬子板块的东南端(图1a),江

南造山带西部,发育众多Au-Sb-W矿床(Mao et al., 2013; Hu et al., 2017)。区域地层主要由新元古代变质基底和古生代—新生代沉积岩盖层组成(图1b;张东亮等, 2016),变质基底主要出露于雪峰山北东向弧形构造带以及东西向白马山-龙山隆起带,包括中元古代冷家溪群和新元古代板溪群,这些变质地层由粉砂岩、砾岩和泥灰岩经区域变质为板岩-千枚岩(湖南省地质矿产局, 1988),是区域Au-Sb-W矿床的主要赋围岩(马东升等, 2002; Hu et al., 2017)。沉积岩盖层则主要出露于湘中盆地,为泥盆纪—二叠纪海相碳酸盐夹碎屑沉积以及晚三叠世—白垩纪的陆相碎屑沉积(Tang et al. 2014)。

区内构造运动强烈,早古生代加里东造山运动产生强烈的褶皱、韧性剪切带,三叠纪陆内造山作用则主要形成北东向构造断裂和地层褶皱(Chu et al., 2012)。区域岩浆活动以加里东期和印支期为主,侵入岩岩性主要为花岗岩,其中加里东期花岗岩主要出露于区域西部白马山复式岩体的水车超单元(锆

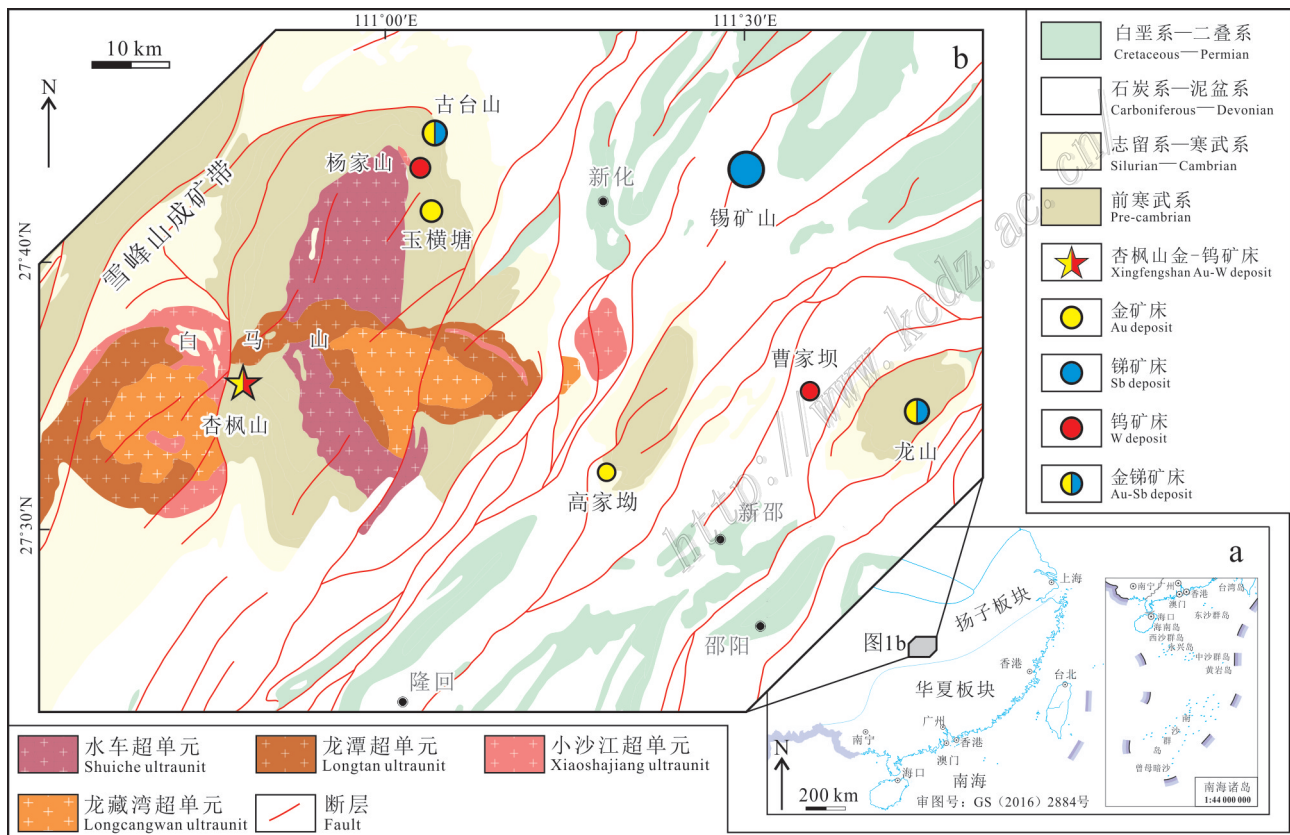


图1 华南板块地质简图(a)及湘中Au-Sb-W成矿带区域地质简图(b)(修改自湖南省区域地质图, 1988)

Fig.1 Tectonic setting of South China Plate (a) and Regional setting of Xiangzhong Metallogenic Province (b) (modified from regional geological map of Hunan Province, 1988)

石 U-Pb 年龄: (411.0±4.5)Ma; 杨俊等, 2015), 而印支期花岗岩则主要分布于湘中盆地边缘, 由元古代变质沉积岩部分熔融形成 (Chu et al., 2012; Fu et al., 2015; Hu et al., 2017), 主要包括紫云山岩体 (锆石 U-Pb 年龄: (215.2±1.7)Ma; 鲁玉龙等, 2017)、关帝庙岩体 (锆石 U-Pb 年龄: (223.4±1.9)Ma; 赵增霞等, 2015)、以及白马山复式岩体的龙潭超单元 (锆石 U-Pb 年龄: (228.2±1.3)Ma; 王川等, 2021)、小沙江超单元 (锆石 U-Pb 年龄: (217.7±0.9)Ma; 王川等, 2021) 和龙藏湾超单元 (锆石 U-Pb 年龄: (215.3±3.1)Ma; Fu et al., 2015)。杏枫山 Au-W 矿床北、东、西 3 面均临近白马山复式岩体 (图 2a), 关于该岩体的侵位时间, 除上文所述的加里东期和印支期外, 也有研究者通过锆石 U-Pb 年龄测试发现了 (177.6±4)Ma 的岩浆锆石 (刘建清等, 2013), 认为该岩体直至早燕山期都存在岩浆活动。

湘中成矿带发育 Au-Sb-W 矿床 (点) 超 170 处, 前人对这些矿床进行了大量研究, 但区域矿床成因

仍有一定争议, 主要集中在这些矿床与区域岩浆岩是否具有成因联系 (Hu et al., 2017)。矿区内通常缺乏出露的岩浆岩, 但地球物理探测表明矿床深部可能存在隐伏岩体 (饶家荣等, 1993; 1999; 刘继顺, 1996), 而且这些矿床主要分布于区域西部呈北东向展布的雪峰山弧形隆起带和中部呈东西向展布的白马山-龙山隆起带, 与区域侵入岩在空间上关系密切 (Li et al., 2021)。

1.2 矿床地质特征

杏枫山 Au-W 矿床位于白马山-龙山隆起带与雪峰山弧形构造带接触部位, 为白马山复式岩体所包围。区域变质作用在该区域形成了广泛分布的前寒武系板溪群浅变质岩 (图 2a), 矿区出露地层主要为前寒武系高涧群 (板溪群) 天井组和漠滨组, 在矿区北西角出露前寒武系江口组 (图 2b), 岩石以浅变质的碎屑岩为主, 主要为砂质、粉砂质板岩, 含钙质板岩夹层 (吕沅俊等, 2021)。

区内断裂构造按产状及性质可划分为北西向断

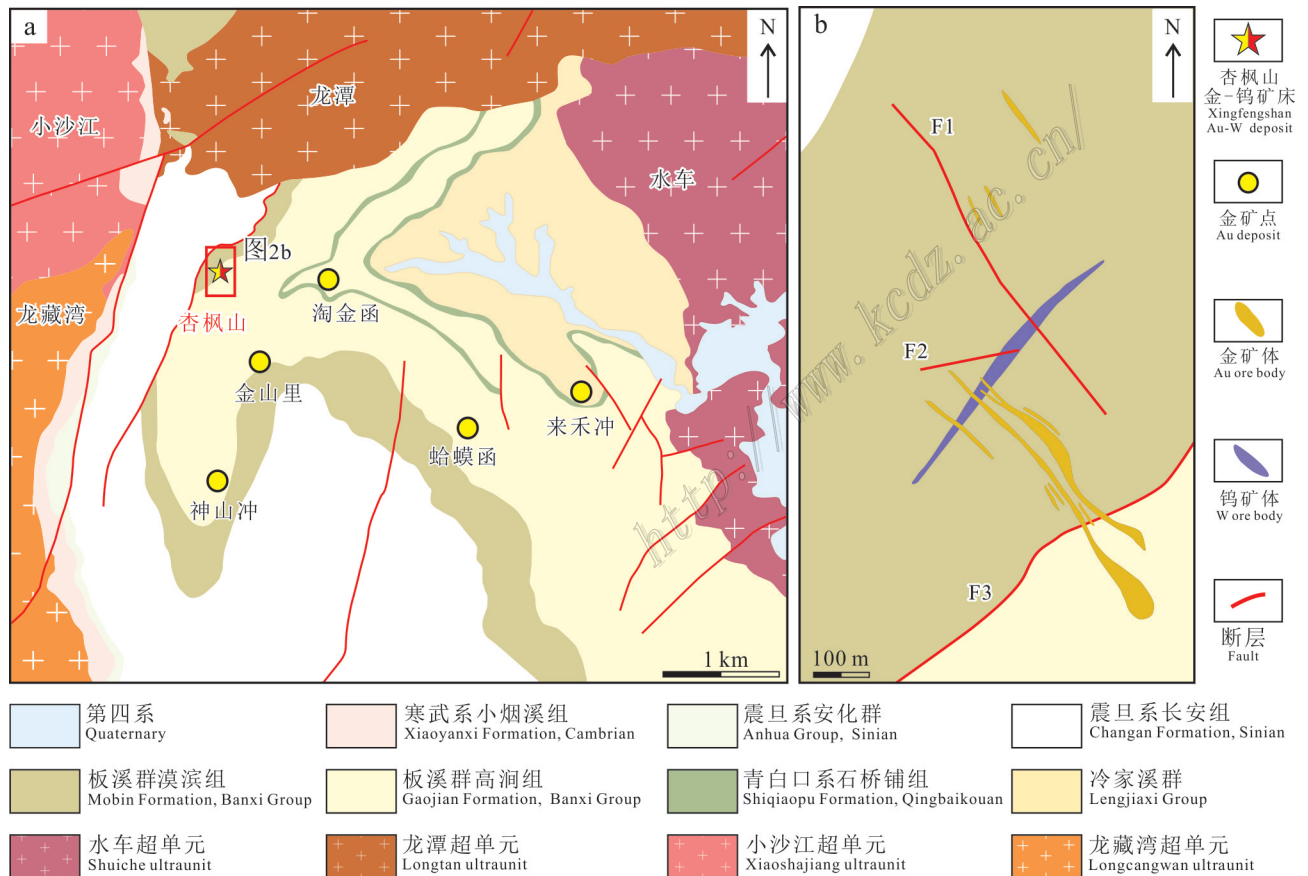


图 2 杏枫山附近金矿点分布图(a)及矿床地质图(b)(修改自肖静芸等, 2020)

Fig.2 Regional gold deposits distribution (a) and geological map (b) of the Xingfengshan deposit (modified from Xiao et al., 2020)

裂、北北东-南北向断裂和北东东-东西向断裂(图2b)。北西向断裂为一组脆性剪切带,具张扭性,形成最早,在剪切带中常发育有一至数条与之平行的断裂破碎带(例如F1),为金矿化的控矿构造(陈武等,2013;肖静芸等,2020)。北东东-东西向断裂出露于矿区中部(以F2为代表),具压扭性,形成稍晚。晚期北北东-南北向断裂主要呈隐伏状产出,常切割北东东向及北西向断裂。区内无岩浆岩出露,但不排除矿床深部存在隐伏岩体的可能(饶家荣等,1993;1999)。

矽卡岩型钨矿体赋存于高涧群(板溪群)漠滨组的钙质夹层中,矿体产状与地层一致,具明显层控特征,其倾向为 $275^{\circ}\sim 304^{\circ}$,倾角 $25^{\circ}\sim 32^{\circ}$ 。矿体厚度为 $0.2\sim 3.0\text{ m}$,以棕红色斑点状石榴子石为典型特征,常被含金席状石英脉所切割(图3a~b)。绝大多数矽卡岩型钨矿体中 WO_3 的平均含量在0.5%以上,局部可达8%以上(彭建堂,2019)。主要非金属矿物包括石榴子石、阳起石、斜黝帘石、绿泥石、磷灰石,金属矿物主要为白钨矿,含少量毒砂、磁黄铁矿、钛铁矿和黄铁矿(图3c)。

金矿体明显受北西向断裂构造控制,由产出于高涧群漠滨组、天井组绢云母板岩和粉砂质、砂质板岩中的席状石英细脉和脉侧的板岩围岩组成(图2b,图3c),矿体倾向为 $220^{\circ}\sim 240^{\circ}$,倾角 $45^{\circ}\sim 60^{\circ}$,沿走向长 $300\sim 340\text{ m}$ 。矿石平均品位为 $2\sim 3\text{ g/t}$,Au储量约为 10 t (陈武等,2013;肖静芸等,2020)。含金石英细脉单脉宽 $1\sim 5\text{ cm}$ 不等,间距 $10\sim 50\text{ cm}$,脉长几米至十几米,脉侧常发育有黑云母蚀变晕(图3d),同时可见浸染状毒砂和磁黄铁矿,是重要的载金矿物(陈武等,2013;刘佳等,2018;肖静芸等,2020)。值得注意的是,含金席状石英脉常穿切层控矽卡岩型钨矿体(图3b)。矿体中的非金属矿物主要包括石英、黑云母、绿泥石、电气石、磷灰石,金属矿物包括自然金、毒砂、磁黄铁矿和少量黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿。

2 样品采集及分析方法

本次研究在野外详细调查的基础上,系统性采集2个矿化系统样品共50件,从中选择7件代表性含白钨矿样品,包括矽卡岩型钨矿化样品4件,席状石英脉型金矿化样品3件。将白钨矿样品磨制光薄片、选单矿物、制靶并进行CL结构观察,并在此基础上选择各类型白钨矿共64个点位进行原位LA-ICP-MS微区微量元素分析,具体采样位置见表1。

白钨矿CL图像拍摄和原位LA-ICP-MS微区微量元素测试均在广州拓岩测试技术有限公司进行。CL图像拍摄使用TESCAN MIRA 3场发射扫描电镜,测试前对样品进行镀金处理,工作电压为 10 kV ,电流为 10 nA 。原位LA-ICP-MS微区分析采用NWR193UC激光剥蚀系统,由NWR 193 nm ArF准分子激光器和光学系统组成,ICP-MS型号为iCAP RQ。以氦气作载气,氩气为补偿气,激光束斑、能量和频率分别为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、 3.5 J/cm^2 和 6 Hz 。对分析数据的离线处理采用ICPMSDataCal(Liu et al., 2008)完成。测试元素包括Na、V、Cu、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba、REEs、Hf、Ta、Pb、Th、U。采用玻璃标准物质(NIST 610和NIST 612)和BHVO-2G作为外标,白钨矿理论Ca(19.4%)含量作为内标进行微量元素含量的计算。

3 测试结果

3.1 白钨矿岩相学特征及内部结构

杏枫山矽卡岩型钨矿化中的白钨矿常呈浸染状分布于石榴子石矽卡岩中,或与石英组成石英-白钨矿细脉或团块并穿切石榴子石矽卡岩(图3d~e),其中浸染状白钨矿多为半自形-他形(颗粒大小为 $100\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 不等,大部分 $>200\text{ }\mu\text{m}$),交代早期形成的石榴子石,常与斜黝帘石、磷灰石、黑云母以及石英共生,又被晚期形成的绿泥石和方解石等交代(图3f)。石英白钨矿细脉和团块中的白钨矿多为半自形(粒径较大,一般 $>500\text{ }\mu\text{m}$),未见有除石英外的其他共生矿物。

席状石英脉型金矿化中的白钨矿赋存于席状石英脉脉内,脉侧未有分布,这一类白钨矿总体含量较少,仅见于含金席状石英脉局部区域。白钨矿主要呈自形-半自形,粒径变化较大($50\sim 4000\text{ }\mu\text{m}$,大部分 $>2\text{ mm}$),与黑云母、磁黄铁矿和石英共生(图3g~i)。

钨矿化系统中的白钨矿在CL图像下显示出多世代特征(图4a),根据其内部结构可按生成次序划分为Sch-1、Sch-2和Sch-3,最早形成的Sch-1具浅灰色(Sch-1a)和深灰色(Sch-1b)的振荡环带结构,两种环带不规则交替出现,单环带宽度 $40\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 不等,边界平直,部分深灰色环带中可见有杂乱的细小亮色条带。Sch-1常呈他形不规则粒状,被Sch-2所交代,颗粒大小 $300\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$,部分被交代颗粒的内部环带结构缺失,呈深灰色,局部见有少量孔洞,孔洞

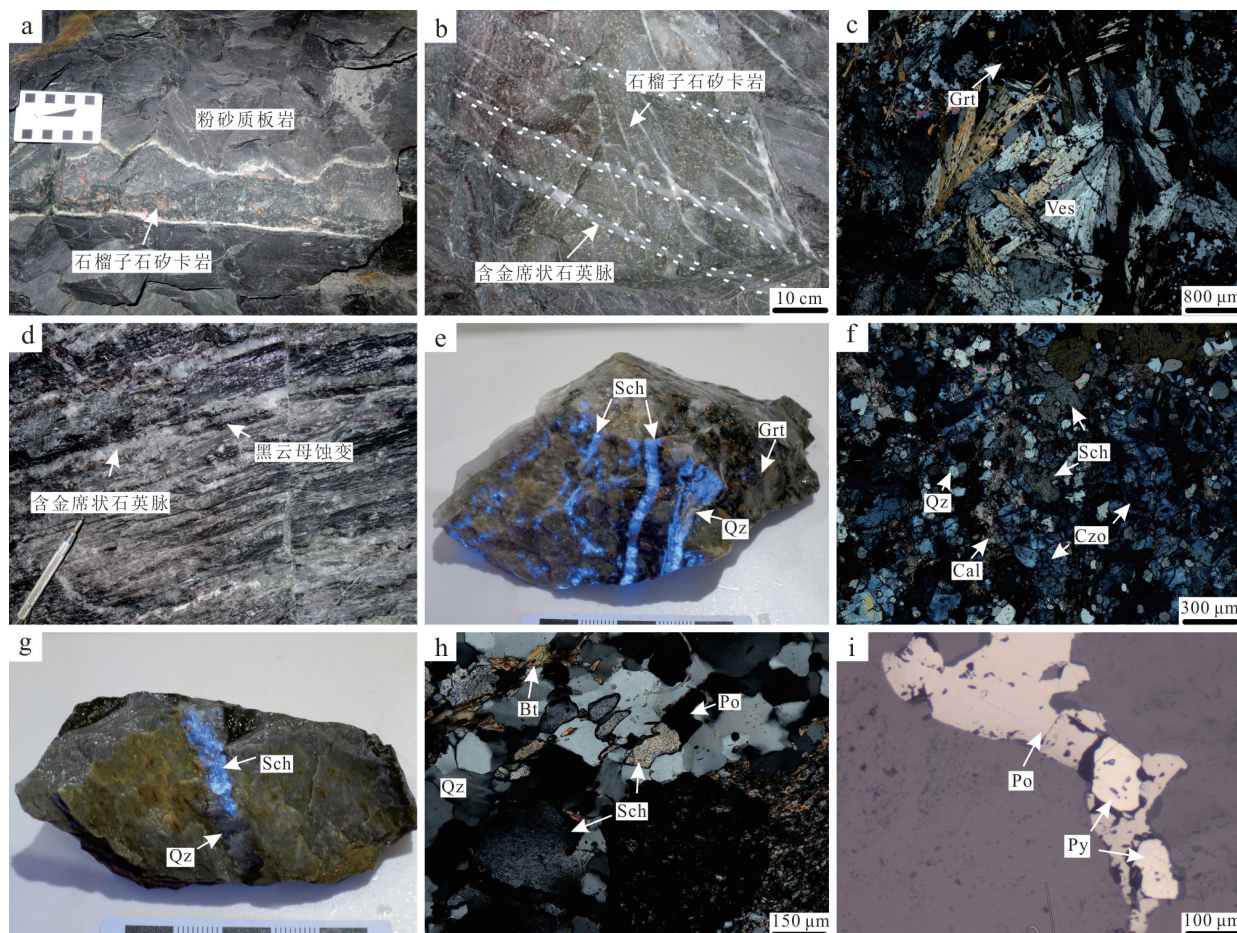


图 3 杏枫山典型地质特征及白钨矿显微照片

a. 含石榴子石砂卡岩的钨矿体顺层产于粉砂质板岩中; b. 含金席状石英脉切割含石榴子石砂卡岩的钨矿体, 可见呈棕红色斑点状分布的石榴子石; c. 石榴子石砂卡岩, 见石榴子石、簇状符山石和少量石英; d. 含金席状石英脉及脉侧的黑云母蚀变; e. 含石榴子石砂卡岩的白钨矿矿石, 见浸染状石榴子石、白钨矿和石英白钨矿细脉; f. 砂卡岩型钨矿化的白钨矿和斜黝帘石、石英共生; g. 含金席状石英脉样品, 脉内可见白钨矿; h. 含金席状石英脉中的半自形白钨矿, 与磁黄铁矿、石英、黑云母共生; i. 含金席状石英脉中的黄铁矿被磁黄铁矿交代

Bt—黑云母; Cal—方解石; Czo—斜黝帘石; Grt—石榴子石; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿; Qz—石英; Sch—白钨矿; Ves—符山石

Fig.3 Representative geological characteristics of the Xingfengshan deposit and photomicrographs of scheelite

a. The garnet-skarne containing tungsten ore is stratiformly produced in the slate; b. The garnet-skarne containing tungsten ore is cut by gold-bearing sheet-like quartz vein; c. The skarn contains garnets, vesuvianite, and quartz; d. The gold-bearing sheet-like quartz vein with biotite alteration; e. The scheelite ore containing disseminated garnets, scheelite and quartz-scheelite veins; f. The clinozoisite, scheelite coexist with quartz in the skarn type tungsten mineralization; g. The gold-bearing sheet-like quartz vein sample shows scheelite in the veins; h. The scheelite in the gold-bearing sheet-like quartz vein and coexist with pyrrhotite, quartz, and biotite; i. The pyrite in the gold-bearing sheet-like quartz vein and replaced by pyrrhotite

表 1 杏枫山样品取样位置及手标本特征

样品号	所属系统	采样位置	主要矿物组合	手标本特征
X4-1	砂卡岩型 W 成矿系统	660 中段 1 号脉	石榴子石-绿泥石-白钨矿	含白钨矿的石榴子石砂卡岩
X6-5		700 中段穿脉	矿	
X7-3		660 中段 2 号脉	石榴子石-石英-白钨矿	
X7-5				
X6-2	席状石英脉型 Au 成矿系统	700 中段穿脉		含白钨矿的席状石英脉
X7-4		660 中段 2 号脉	石英-毒砂-白钨矿	
X11-2		580 中段 2 号脉		

大小5~20 μm不等(图4a~c)。Sch-2形成较晚,具有较为均匀的内部结构,呈半自形-他形粒状,粒径大小为200~900 μm,常沿边部交代或呈亮白色至浅灰色细脉状穿切Sch-1,脉宽5~10 μm(图4a、c、d、e)。最晚形成的Sch-3则以较多不均匀分布的孔洞为特征(孔洞大小3~20 μm),常交代Sch-2,两者共存于一个白钨矿颗粒时具有明显的突变接触关系(图4a、d、e)。不同于矽卡岩型白钨矿,席状石英脉型金矿化中的白钨矿Sch-4在CL图像中较为均一,常呈浅灰色,且未表现出明显的内部结构特征(图4f~g),局部发育有少量孔洞(多为3~5 μm)。

3.2 白钨矿微量元素组成

杏枫山白钨矿原位微区LA-ICP-MS微量元素

分析结果见表2。测试结果显示,杏枫山白钨矿中的Sr、Nb、Na、Mo、Pb、Zr元素含量变化较大,其他微量元素含量较少或接近检测限。杏枫山白钨矿含有极高的Sr($251 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$;图5),以石英脉型白钨矿Sch-4含量最多($2319 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$),矽卡岩型白钨矿中的Sr含量则相对较少,分别为:Sch-1($251 \times 10^{-6} \sim 1174 \times 10^{-6}$),Sch-2($2596 \times 10^{-6} \sim 4916 \times 10^{-6}$),Sch-3($1333 \times 10^{-6} \sim 5326 \times 10^{-6}$),从早到晚大致呈现出逐渐增加的趋势。各阶段白钨矿的Mo含量普遍偏低(图5),以Sch-1含量最多($42.0 \times 10^{-6} \sim 75.2 \times 10^{-6}$),Sch-4含量最少($0.014 \times 10^{-6} \sim 0.068 \times 10^{-6}$)。

杏枫山白钨矿的稀土元素球粒陨石标准化配分模式图见图6。杏枫山白钨矿稀土元素含量变

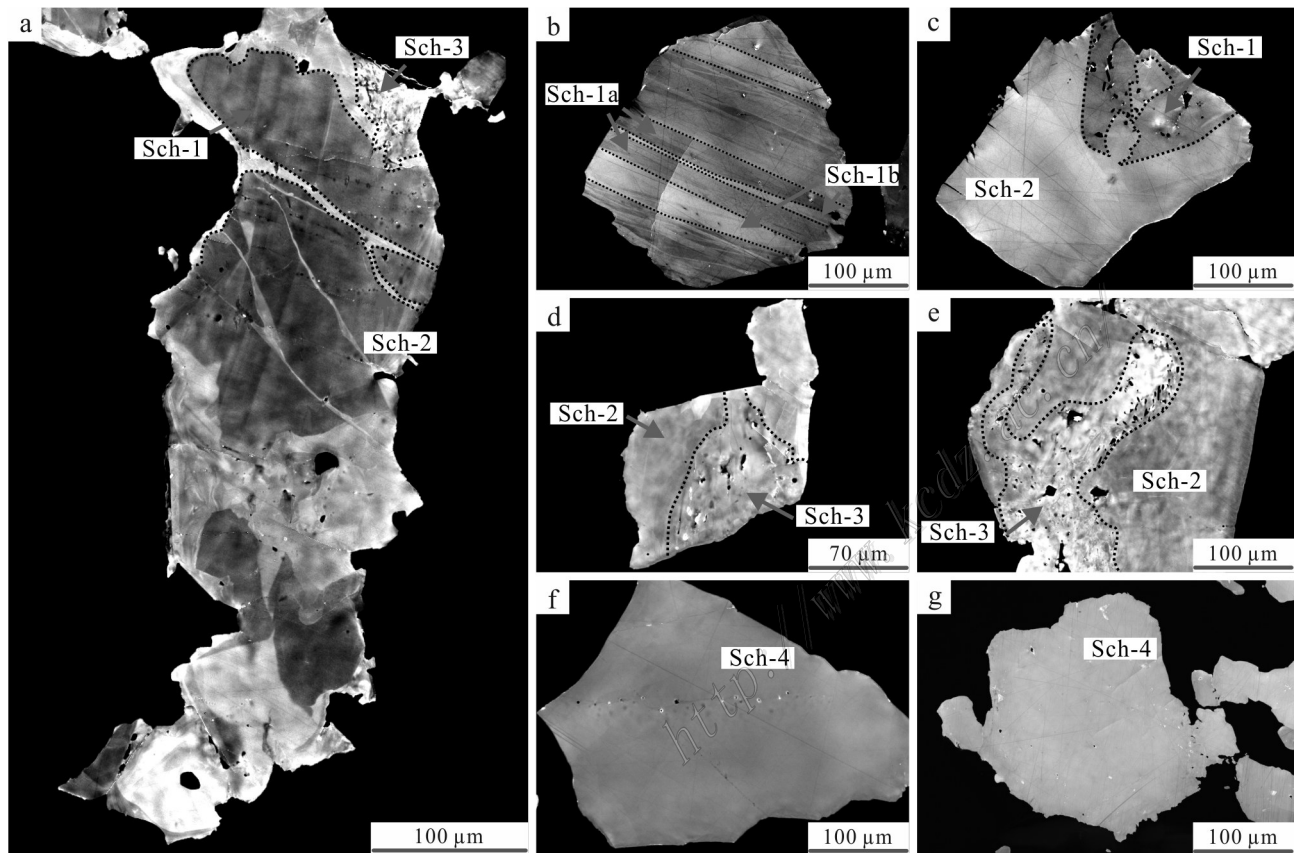


图4 杏枫山典型白钨矿CL图像

a. 矽卡岩型白钨矿内部结构及各世代穿切交代关系;b. 矽卡岩型Sch-1的振荡环带结构,其中深灰色为Sch-1a,浅灰色为Sch-1b;c. 浅灰色的矽卡岩型Sch-2交代早期形成的Sch-1;d、e. 有较多孔洞和包裹体的矽卡岩型Sch-3交代Sch-2;f、g. 内部结构均一,CL下呈浅灰色的含金席状石英脉型Sch-4

Fig.4 Typical CL images of scheelite from the Xingfengshan deposit

a. Internal structure of skarn-type scheelite; b. Oscillation band structure of skarn-type Sch-1, where dark gray represents Sch-1a and high gray represents Sch-1b; c. The light gray skarn-type Sch-2 overlies Sch-1; d, e. Skarn-type Sch-3, which contains numerous pores and inclusions, overlies Sch-2; f, g. Homogeneous internal structure of gold-bearing sheet-like quartz vein type Sch-4

表 2 杏枫山金钨矿床白钨矿微量元素分析结果($w(B)/10^{-6}$)

Table 2 Trace element concentrations of scheelite from the Xingfengshan Au-W deposit($w(B)/10^{-6}$)		Na	V	Mn	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U
Sch-1a	X7-3-1	-	-	0.183	-	-	531	6.18	-	52.9	47.7	-	0.092	-	0.093	6.84	0.890	0.070
	X7-3-2	-	0.103	0.132	-	-	531	6.35	-	55.3	47.5	-	0.168	-	0.085	6.86	0.848	0.086
	X7-3-3	-	-	0.143	-	-	349	11.1	-	70.9	44.2	-	0.117	0.006	0.137	7.85	4.26	0.117
	X7-3-4	-	-	0.163	-	-	424	15.8	-	742	46.2	0.210	0.222	0.012	0.168	7.63	4.05	0.180
	X7-3-5	-	-	0.166	-	-	440	18.9	-	87.9	44.3	-	0.122	0.006	0.171	8.00	8.83	0.290
Sch-1b	X7-3-6	-	-	0.031	-	-	707	0.569	-	1.89	752	-	0.017	-	0.047	3.96	-	-
	X7-3-7	-	-	0.146	-	-	251	0.618	-	14.8	46.2	-	0.124	-	0.082	7.12	0.028	-
	X7-3-8	-	-	0.138	-	-	400	0.735	-	37.6	50.8	-	0.162	-	0.171	6.94	0.021	-
	X7-3-9	-	-	0.321	-	-	1174	1.04	0.013	12.8	533	-	0.181	-	0.090	6.93	0.026	-
	X7-3-10	-	-	0.471	-	-	259	1.82	-	23.3	42.0	-	0.054	-	0.222	4.79	0.015	-
Sch-2	X4-1-1	-	-	0.165	-	0.168	4916	736	0.839	0.416	0.032	-	0.105	-	0.036	12.3	-	0.920
	X6-5-1	-	-	0.338	-	-	3085	8.66	-	0.530	0.016	-	0.217	-	0.023	9.60	0.020	0.227
	X6-5-2	-	-	0.247	0.440	-	3405	14.6	-	0.357	-	0.265	0.310	-	0.037	9.09	0.019	2.17
	X7-3-12	-	-	0.511	-	-	2802	6.89	-	0.657	0.064	-	-	0.010	0.052	15.0	0.038	0.093
	X7-3-13	-	-	0.499	-	-	3716	6.49	0.027	1.10	0.873	-	0.206	-	0.053	142	0.039	0.138
	X7-3-14	-	-	0.188	-	-	2741	0.808	-	0.409	0.070	-	0.038	-	0.046	6.48	0.020	0.042
	X7-3-15	-	-	0.294	-	-	4357	112	-	1.02	0.054	0.216	0.159	-	0.043	15.8	0.025	0.311
	X7-3-16	4.57	-	0.402	-	-	3568	23.8	0.012	0.628	0.032	-	-	0.005	0.041	17.6	0.074	0.334
	X7-3-17	6.28	-	0.514	-	-	2596	29.0	0.013	2.50	-	-	0.521	0.005	0.042	252	0.036	0.044
	X7-5-1	-	-	0.420	-	-	3068	282	0.013	3.01	0.034	-	0.969	-	0.041	19.0	0.014	0.007
Sch-3	X4-1-2	7.55	0.500	2.16	-	0.486	3510	36.0	0.013	3.44	4.00	0.309	0.523	0.005	0.044	9.18	0.132	1.25
	X4-1-3	-	-	0.501	-	-	2111	27.2	0.012	13.3	1.09	-	0.801	0.005	0.122	27.5	0.024	0.018
	X4-1-4	6.51	-	0.696	-	-	1878	64.0	0.024	11.7	2.87	-	0.570	0.005	0.080	35.3	0.038	0.026
	X6-5-3	6.50	-	0.533	0.390	-	1736	54.8	178	19.8	32.4	-	0.800	3.44	0.217	25.9	0.398	0.366
	X6-5-4	20.0	1.38	1.65	-	5.76	4865	22.4	74.3	4.83	0.502	0.325	27.8	1.44	0.127	40.6	0.176	0.176
	X6-5-5	5.35	0.118	2.02	-	-	1430	35.0	192	17.1	11.9	-	0.369	3.95	0.128	19.6	0.230	0.285
	X6-5-6	7.76	-	0.660	-	-	2692	26.6	49.0	4.34	0.328	-	0.761	0.708	0.119	20.8	0.231	0.425
	X6-5-7	6.26	0.561	1.25	-	5.73	2167	34.5	167	17.1	3.64	-	12.7	3.18	0.180	27.2	0.319	0.406
	X7-3-18	22.4	-	0.626	0.357	0.086	3906	63.1	10.5	3.26	0.049	-	0.672	0.208	0.077	29.3	0.162	0.532
	X7-3-19	55.8	0.142	0.512	-	0.457	5209	64.1	6.61	5.34	0.411	-	0.497	0.123	0.096	33.3	0.100	0.448
Sch-4	X7-5-2	-	0.109	0.421	-	-	2503	38.0	13.9	9.23	0.466	-	0.713	0.385	0.120	25.9	0.070	0.094
	X7-5-3	19.2	0.231	0.508	-	1.26	5326	56.6	3.21	2.33	0.049	-	23.5	0.015	0.038	41.0	0.113	0.578
	X7-5-4	8.97	-	0.628	-	-	3576	31.1	52.1	8.32	3.10	-	0.287	1.11	0.123	21.0	0.659	0.118
	X7-5-5	12.5	-	0.560	-	-	3706	36.4	7.64	2.09	0.034	-	6.47	0.141	0.057	23.4	0.061	0.019
	X7-5-6	-	-	0.451	-	-	1333	18.2	0.014	18.9	156	-	0.693	0.006	0.074	13.4	0.022	0.011
	X6-2-1	-	-	0.374	-	4688	-	16.8	0.579	-	0.040	0.046	-	0.047	-	11.9	0.057	0.203
	X6-2-2	-	-	0.355	-	-	4685	15.2	-	0.536	0.014	-	0.063	-	0.032	11.5	0.032	0.049
	X6-2-3	-	-	0.533	-	-	4406	10.7	0.011	0.732	0.027	-	0.181	-	0.032	19.1	0.056	0.298
	X6-2-4	-	-	0.480	-	-	2797	14.7	-	1.17	0.068	-	0.198	0.005	0.046	14.9	0.034	-
	X6-2-5	-	-	0.457	-	-	2727	11.7	0.023	1.19	0.027	-	0.110	-	0.043	13.7	0.040	0.005
X6-2-6	-	-	0.346	-	-	4078	10.0	0.059	0.617	0.057	-	0.132	-	0.027	13.6	0.050	0.196	
X6-2-7	-	-	0.513	-	-	3584	22.1	-	0.720	0.043	-	0.263	-	0.032	21.8	0.089	0.181	
X6-2-8	-	-	0.464	-	-	3918	10.8	-	0.611	0.014	-	0.083	-	0.039	12.5	0.045	0.193	
X6-2-9	18.9	-	0.196	-	-	4802	6.06	0.114	0.478	0.028	-	-	-	0.049	14.0	0.054	0.518	
X6-2-10	-	-	0.407	-	-	4873	9.99	0.055	0.580	0.040	-	-	-	0.043	16.8	0.054	0.242	
X7-4-1	-	-	0.192	-	-	4614	15.0	-	0.491	0.014	-	0.033	-	0.033	9.02	0.046	0.864	
X7-4-2	9.42	-	0.226	-	-	3153	5.16	0.011	0.423	0.028	-	0.033	-	0.026	6.04	0.054	0.036	
X7-4-3	8.15	-	0.540	-	-	4206	29.1	0.056	0.626	0.014	-	0.079	-	0.024	15.5	0.032	0.458	
X7-4-4	5.72	-	0.395	-	-	3276	29.0	0.011	0.458	0.014	-	0.032	-	0.046	8.30	0.043	0.645	
X7-4-5	-	-	0.560	-	-	3222	14.0	0.023	0.627	0.014	-	0.049	-	0.031	18.8	0.096	0.528	
X7-4-6	-	-	0.859	-	-	2882	19.4	-	0.723	0.042	0.247	0.128	-	0.029	18.2	0.074	0.010	
X7-4-7	4.61	-	0.165	-	-	4033	18.6	-	0.469	-	-	0.111	-	0.034	6.75	0.024	0.650	
X7-4-8	8.26	-	0.418	-	0.083	4185	23.7	0.055	0.478	0.028	-	0.032	-	0.039	8.67	0.031	0.656	
X11-2-1	7.28	-	0.716	-	-	2953	33.7	0.022	0.464	0.043	-	0.032	-	0.026	14.7	0.033	0.008	
X11-2-2	10.7	-	0.919	-	0.077	2736	62.3	0.011	4.02	0.029	-	0.146	0.014	0.086	24.8	0.088	0.294	
X11-2-3	4.20	-	0.853	0.241	-	3504	31.5	0.012	0.509	0.015	-	0.066	-	0.037	11.9	0.053	0.056	
X11-2-4	5.90	-	0.378	0.300	-	2828	19.1	-	0.426	0.014	-	0.066	-	0.044	7.78	0.071	0.025	
X11-2-5	9.57	-	0.544	-	-	3020	36.0	-	1.63	0.044	-	0.067	0.005	0.055	15.9	0.148	0.750	
X11-2-6	5.17	-	0.283	-	-	4634	15.5	0.095	0.618	0.015	-	-	0.005	0.032	19.4	0.042	0.042	
X11-2-7	9.81	-	0.576	-	-	5123	56.8	0.045	0.469	0.042	-	-	0.005	0.035	10.9	0.043	1.02	
X11-2-8	9.73	-	0.784	-	-	5329	59.2	0.128	0.592	0.030	-	0.033	0.005	0.020	17.1	0.038	0.712	
X11-2-9	27.5	-	0.574	0.214	-	2319	119	0.012	0.527	0.030	0.235	0.083	0.005	0.039	6.47	0.155	0.158	
X11-2-10	14.8	-	0.360	-	0.070	5104	70.2	0.136	0.604	0.016	-	-	-	0.028	11.6	0.026	0.941	

续表 2

Continued Table 2

类型	点号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sch-1a	X7-3-1	24.7	71.2	11.5	55.3	15.3	4.98	10.4	0.981	3.29	0.385	0.383	0.043	0.079	0.019
	X7-3-2	21.6	63.8	10.6	54.5	14.8	5.29	11.3	0.982	3.28	0.346	0.607	0.043	0.091	0.010
	X7-3-3	18.9	67.1	12.3	63.4	16.7	7.45	12.6	1.38	4.95	0.619	1.04	0.046	0.191	0.015
	X7-3-4	22.4	72.0	12.6	66.2	19.3	10.2	15.1	1.83	6.45	0.746	1.15	0.109	0.330	0.019
	X7-3-5	32.7	105	18.5	88.5	26.4	10.8	19.4	2.30	8.22	1.02	1.30	0.108	0.507	0.032
Sch-1b	X7-3-6	0.103	0.447	0.086	0.640	0.376	0.215	0.478	0.062	0.220	0.031	0.027	0.006	0.009	0.003
	X7-3-7	0.028	0.069	0.014	0.078	0.209	0.227	0.346	0.040	0.179	0.027	0.062	0.003	0.029	0.001
	X7-3-8	0.324	1.42	0.292	2.21	1.04	0.458	0.676	0.050	0.188	0.034	0.111	0.009	0.068	0.010
	X7-3-9	0.053	0.289	0.048	0.583	0.794	0.771	1.21	0.080	0.303	0.041	0.098	0.012	0.039	0.007
	X7-3-10	0.083	0.200	0.037	0.295	0.110	0.051	0.176	0.040	0.254	0.058	0.187	0.019	0.253	0.019
X7-3-11	0.021	0.062	0.011	0.078	0.012	0.025	0.075	0.014	0.141	0.036	0.083	0.013	0.097	0.016	
Sch-2	X4-1-1	3.03	2.53	0.191	0.335	0.129	0.305	0.120	0.027	0.259	0.079	0.346	0.064	0.688	0.103
	X6-5-1	3.33	7.08	0.955	4.20	1.29	1.04	1.17	0.211	1.21	0.190	0.474	0.070	0.529	0.072
	X6-5-2	3.19	4.31	0.402	1.35	0.482	1.34	0.619	0.150	1.17	0.244	0.785	0.154	1.03	0.159
	X7-3-12	1.08	3.60	0.732	3.72	1.56	0.776	1.53	0.324	1.63	0.284	0.527	0.088	0.472	0.079
	X7-3-13	4.09	7.28	0.882	2.96	0.994	0.441	1.12	0.162	1.09	0.216	0.613	0.069	0.426	0.068
	X7-3-14	0.503	0.748	0.081	0.266	0.078	0.090	0.053	0.017	0.078	0.011	0.037	0.006	0.073	0.008
	X7-3-15	6.71	9.78	1.04	4.40	1.54	1.39	1.32	0.229	1.45	0.216	0.560	0.102	0.519	0.072
	X7-3-16	5.76	12.8	1.86	7.60	2.91	1.46	3.47	0.524	3.29	0.595	1.52	0.207	1.64	0.211
X7-3-17	2.81	9.82	1.87	9.59	4.01	1.43	4.66	0.882	5.77	1.01	2.76	0.401	2.00	0.247	
X7-5-1	1.65	9.68	2.85	18.5	7.41	3.83	6.90	1.14	6.24	0.997	2.28	0.234	1.05	0.090	
Sch-3	X4-1-2	3.24	7.81	1.26	6.22	2.97	2.17	3.41	0.669	4.19	0.798	2.25	0.322	2.06	0.279
	X4-1-3	3.71	11.4	2.10	10.7	5.06	2.52	5.69	1.01	5.73	1.01	2.46	0.264	1.52	0.169
	X4-1-4	5.87	20.6	4.11	24.5	12.6	5.34	15.7	2.77	15.8	2.76	6.32	0.715	3.46	0.433
	X6-5-3	4.06	14.8	3.11	22.0	13.1	5.52	16.2	2.52	14.2	2.49	5.80	0.654	3.17	0.378
	X6-5-4	2.90	8.21	1.68	10.6	5.83	1.70	6.32	0.944	5.03	0.914	1.97	0.241	1.23	0.164
	X6-5-5	2.19	10.3	2.52	19.1	10.6	3.42	12.9	2.07	10.7	2.04	4.22	0.461	2.23	0.299
	X6-5-6	6.12	21.4	4.06	22.9	7.99	2.87	7.90	1.02	5.66	1.01	2.16	0.308	1.74	0.227
	X6-5-7	1.94	6.95	1.45	10.5	6.35	2.33	9.03	1.56	8.54	1.56	3.51	0.347	1.91	0.260
	X7-3-18	2.42	8.82	2.10	14.2	9.64	4.36	11.7	1.99	10.2	1.82	4.40	0.560	3.44	0.441
	X7-3-19	1.26	5.26	1.37	9.63	5.96	4.50	8.60	1.42	8.82	1.62	4.07	0.560	3.25	0.453
X7-5-2	0.675	2.95	0.854	7.13	6.08	1.70	8.41	1.51	8.74	1.60	3.78	0.481	2.23	0.270	
X7-5-3	2.94	9.74	2.07	12.4	6.65	3.36	8.29	1.58	9.42	1.66	4.15	0.549	3.59	0.403	
X7-5-4	5.58	17.7	3.34	17.9	7.78	2.71	8.88	1.38	7.72	1.28	2.80	0.370	1.68	0.211	
X7-5-5	6.70	23.2	4.41	23.5	7.62	2.93	7.80	1.29	7.82	1.37	3.07	0.390	1.73	0.210	
X7-5-6	0.684	3.71	1.26	13.4	8.79	2.76	10.0	1.39	7.14	0.978	1.82	0.123	0.483	0.067	
Sch-4	X6-2-1	3.84	5.80	0.813	4.02	2.01	2.46	2.77	0.475	3.08	0.501	1.13	0.204	1.31	0.201
	X6-2-2	3.18	5.41	0.843	3.95	1.77	2.50	2.32	0.471	2.81	0.442	1.23	0.157	0.839	0.136
	X6-2-3	1.65	3.23	0.532	3.41	1.68	1.61	2.10	0.383	2.09	0.364	0.771	0.113	0.698	0.111
	X6-2-4	1.35	3.76	0.796	6.04	3.71	1.55	3.69	0.685	3.40	0.575	1.34	0.167	0.967	0.120
	X6-2-5	1.15	3.38	0.824	5.80	2.87	1.24	3.80	0.659	3.41	0.481	1.08	0.116	0.579	0.064
	X6-2-6	2.20	3.96	0.521	2.87	1.31	1.46	1.34	0.327	1.83	0.334	0.738	0.108	0.846	0.111
	X6-2-7	2.67	5.83	1.01	5.95	2.34	3.33	3.19	0.565	3.73	0.646	1.79	0.225	1.75	0.237
	X6-2-8	2.55	3.21	0.374	1.76	0.866	1.71	1.30	0.225	1.52	0.266	0.758	0.084	0.656	0.107
	X6-2-9	1.39	2.30	0.374	1.71	0.579	0.945	0.682	0.129	0.770	0.145	0.310	0.057	0.442	0.078
	X6-2-10	1.40	2.71	0.509	3.09	1.57	1.72	1.84	0.307	1.90	0.322	0.689	0.092	0.697	0.098
	X7-4-1	2.99	6.58	0.835	2.86	0.771	2.04	1.29	0.255	1.70	0.320	0.897	0.145	0.959	0.138
	X7-4-2	1.83	2.17	0.206	0.439	0.210	0.352	0.405	0.053	0.530	0.116	0.307	0.030	0.527	0.102
	X7-4-3	3.53	7.30	1.10	4.90	2.40	3.41	2.88	0.506	3.15	0.585	1.66	0.200	1.03	0.110
	X7-4-4	0.707	4.82	1.11	5.42	3.12	8.70	3.08	0.656	3.80	0.735	1.83	0.203	1.11	0.108
	X7-4-5	1.91	3.51	0.453	2.51	0.977	1.72	1.21	0.216	1.58	0.293	0.881	0.110	0.771	0.081
	X7-4-6	2.52	5.92	0.812	4.35	1.90	1.33	2.07	0.386	2.60	0.536	1.70	0.238	1.79	0.265
	X7-4-7	2.93	4.82	0.550	1.86	0.847	1.79	1.09	0.247	1.65	0.305	1.01	0.166	1.40	0.158
	X7-4-8	1.11	3.27	0.595	3.04	1.61	3.03	1.91	0.379	2.48	0.422	1.25	0.180	0.899	0.110
	X11-2-1	3.50	13.8	2.41	11.4	4.02	2.46	3.91	0.775	4.80	1.02	2.71	0.360	2.47	0.288
	X11-2-2	4.82	12.9	2.38	14.1	8.39	4.99	9.01	1.70	9.48	1.71	4.69	0.618	3.76	0.492
X11-2-3	3.17	7.93	1.46	6.68	3.08	3.61	5.10	0.910	4.62	0.799	1.94	0.205	1.41	0.152	
X11-2-4	6.86	11.7	1.26	4.43	1.10	3.30	1.58	0.343	1.94	0.344	0.861	0.126	0.666	0.082	
X11-2-5	8.22	16.7	2.09	8.60	3.87	4.03	4.48	0.914	4.64	0.765	2.03	0.257	1.36	0.153	
X11-2-6	2.91	6.62	1.05	3.94	1.91	1.87	2.15	0.449	2.29	0.373	0.718	0.106	0.475	0.052	
X11-2-7	4.54	11.5	1.83	7.00	2.26	5.44	2.68	0.550	3.51	0.756	2.48	0.407	2.93	0.388	
X11-2-8	4.76	13.9	2.42	12.2	6.01	6.23	7.26	1.30	7.52	1.34	3.49	0.499	3.30	0.441	
X11-2-9	13.4	41.2	6.71	29.0	10.1	20.0	13.9	2.83	17.7	2.93	6.40	0.862	3.64	0.387	
X11-2-10	4.39	9.74	1.76	10.8	5.66	9.38	8.28	1.53	9.21	1.67	4.23	0.514	3.07	0.475	

注：“-”表示分析值低于检测。

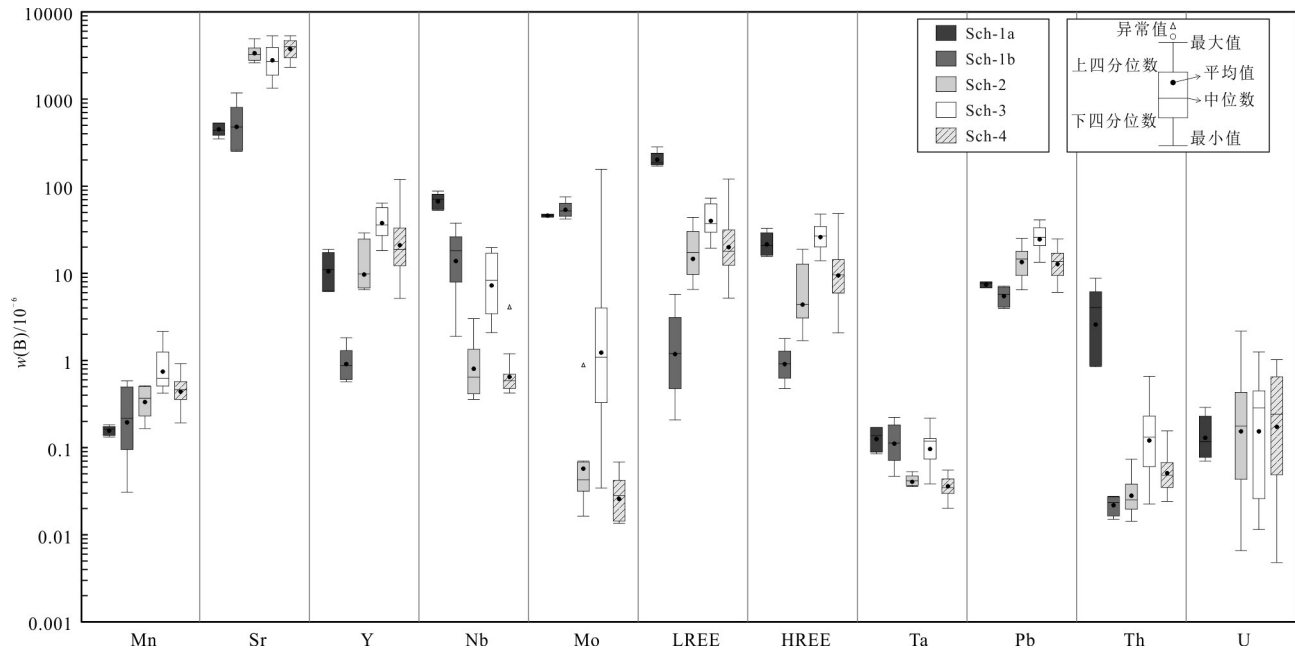


图 5 杏枫山白钨矿微量元素含量箱线图

Fig.5 Box and whisker diagram of trace elements in scheelite from the Xingfengshan deposit

化较大,分别为:Sch-1($0.684 \times 10^{-6} \sim 315 \times 10^{-6}$), Sch-2 ($2.05 \times 10^{-6} \sim 62.8 \times 10^{-6}$), Sch-3 ($37.6 \times 10^{-6} \sim 121 \times 10^{-6}$), Sch-4 ($7.28 \times 10^{-6} \sim 169 \times 10^{-6}$)。各阶段白钨矿整体表现出正的 δEu (0.729~8.58), 且总体与 Mo 含量具有负相关性(图 7a)。Sch-1 的稀土元素配分曲线发生了显著分异(图 6), 其中 Sch-1a 为右倾的稀土元素配分模式, 轻稀土元素/重稀土元素(LREE/HREE)为 7.87~11.8, Sch-1b 则稀土元素相对亏损, LREE/HREE 比值为 0.44~5.00, 其余白钨矿的稀土元素配分模式相对平缓。

4 讨论

4.1 白钨矿稀土元素地球化学特征的控制因素

白钨矿的稀土元素地球化学特征已被广泛应用于推测成矿流体特征及其演化(Li et al., 2018; Zhao et al., 2018; Liu et al., 2020), 其影响因素包括稀土元素的赋存机制、矿物的沉淀分馏、流体混合和水岩反应等(Song et al., 2014; Su et al., 2019; Zhan et al., 2021)。稀土元素以不同替换方式进入白钨矿晶格会形成不同的稀土元素配分模式, 前人研究认为 REE^{3+} 和 Y^{3+} 主要通过以下 3 种方式进入白钨矿晶格(Nassau, 1963; Ghaderi et al., 1999; Brugger et al.,

2000): ① $2\text{Ca}^{2+} = (\text{REE}, \text{Y})^{3+} + (\text{Na})^{+}$; ② $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} = (\text{REE}, \text{Y})^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V})^{5+}$; ③ $3\text{Ca}^{2+} = 2(\text{REE}, \text{Y})^{3+} + \square\text{Ca}$ (其中 \square 为 Ca 位空缺)。替换式(1)由 Na^{+} 提供电荷平衡, 当稀土元素和 Y 主要通过这种方式进入白钨矿时将要求其含量与 Na 大致相等, 并表现出中稀土元素富集特征(Ghaderi et al., 1999)。杏枫山 2 种矿化白钨矿 LA-ICP-MS 剥蚀信号图中稀土元素信号平滑且稳定(图 8), 指示其可能通过离子替换的方式进入晶格, 其中 Sch-3 和 Sch-4 的稀土元素和 Y 含量与 Na 相近或具有一定的正相关性(图 7b), 因此最有可能通过替换式①的方式进入白钨矿晶格, 但 Sch-4 并未同 Sch-3 一样表现出中稀土元素富集特征, Han 等(2020)在对铜山口 Cu-Mo(-W)矿床进行研究时同样发现了白钨矿中稀土元素富集特征的缺失, 提出较高的 Sr 含量指示白钨矿中的元素替换是以 Sr 为主, 从而遮盖了由其他元素耦合替换(如 Na)引起的 REE 配分模式的差异特征, 这也与 Sch-4 较高的 Sr 含量($2319 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$)特征相符。替换式②与替换式①类似, 要求白钨矿中 Nb、Ta、和 V 的含量总和与 REE 和 Y 之和相当(Dostal et al., 2009), 由于杏枫山 2 种矿化白钨矿的 Ta 和 V 含量很少, 因此在本文不做讨论。Sch-1 具有与 REE 和 Y 含量相近的 Nb(图 7c), 表明 Sch-1 中的 REE 和 Y 元素可能以替

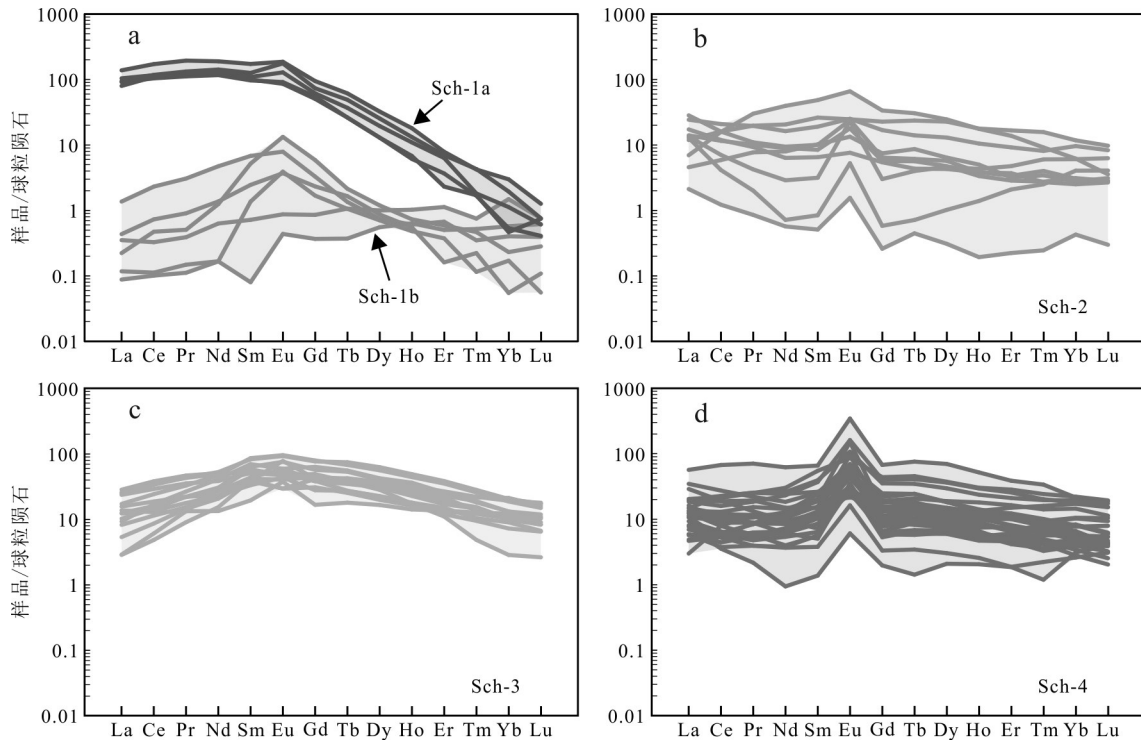


图6 杏枫山白钨矿的球粒陨石标准化REE配分模式图(球粒陨石标准值取自 Sun et al., 1989)

Fig.6 Chondrite-normalized REE patterns of scheelite from the Xingfengshan deposit (standard values for chondrites after Sun et al., 1989)

换式②的方式进入晶格。而Sch-2的REE和Y含量显著高于Na、Nb之和(图7d),指示其可能通过替换式③的方式进入白钨矿,当REE和Y主要通过替换式③进入白钨矿晶格时,由于不再受电荷补偿和离子半径大小的限制,白钨矿的稀土元素地球化学特征将直接继承自成矿流体(Ghaderi et al., 1999; Song et al., 2014)。

除稀土元素的赋存机制之外,矿物的沉淀分馏、流体混合和水岩反应等过程同样会引起白钨矿稀土元素含量特征的差异(Song et al., 2014; Su et al., 2019; Zhan et al., 2021)。Sch-1的重稀土元素含量较晚期白钨矿更少,这可能是早期大量石榴子石沉淀时优先富集重稀土元素导致的(Song et al., 2014)。注意到Sch-1a和Sch-1b同时形成却具有差异显著的稀土元素含量特征(图6a),其振荡环带所反映的不稳定形成环境可能指示了流体混合或水岩反应的发生(Hsu et al., 1973; Hsu, 1977; Yardley et al., 1991; Miranda et al., 2022)。如果在Sch-1形成时发生了流体混合,那么其较低的Mo($42.0 \times 10^{-6} \sim 75.2 \times 10^{-6}$)和较高的Sr含量($251 \times 10^{-6} \sim 1174 \times 10^{-6}$)指示混合流体可能为变质来源(Miranda et al., 2022),

但矽卡岩型钨矿化形成期间(榴石U-Pb: $(215.2 \pm 2.7) \text{Ma}$; 吕沅俊等, 2021)并没有发生明显的区域动力变质事件(湖南省地质矿产局, 1988),因此排除流体混合的可能。除流体混合之外,水岩反应也会改变热液成分从而影响白钨矿的稀土元素地球化学特征。前人研究认为富Sr白钨矿的形成与水岩反应关系密切(Seo et al., 2020; Xue et al., 2021),Sch-1较高的Sr含量($251 \times 10^{-6} \sim 1174 \times 10^{-6}$)指示了其形成期间明显的水岩反应,这与其明显的矽卡岩化蚀变特征相吻合,所以Sch-1a和Sch-1b的稀土元素含量特征差异很可能是受到水岩反应引起的流体成分的波动性变化影响。

4.2 对成矿物质来源的指示

白钨矿的微量元素组成可用于指示成矿流体来源(Song et al., 2014; Poulin et al., 2018; Sun et al., 2019; Miranda et al., 2022)。元素Y和Ho由于具有相似的离子半径和价态,往往表现出相似的地球化学特征(Bau et al., 1995),因此在单一的岩浆热液体系中Y/Ho比值常保持稳定(Ding et al., 2018; Li et al., 2019; Zhan et al., 2021)。杏枫山矽卡岩型钨矿化中白钨矿Y-Ho二元图解的落点大部分位于矽卡

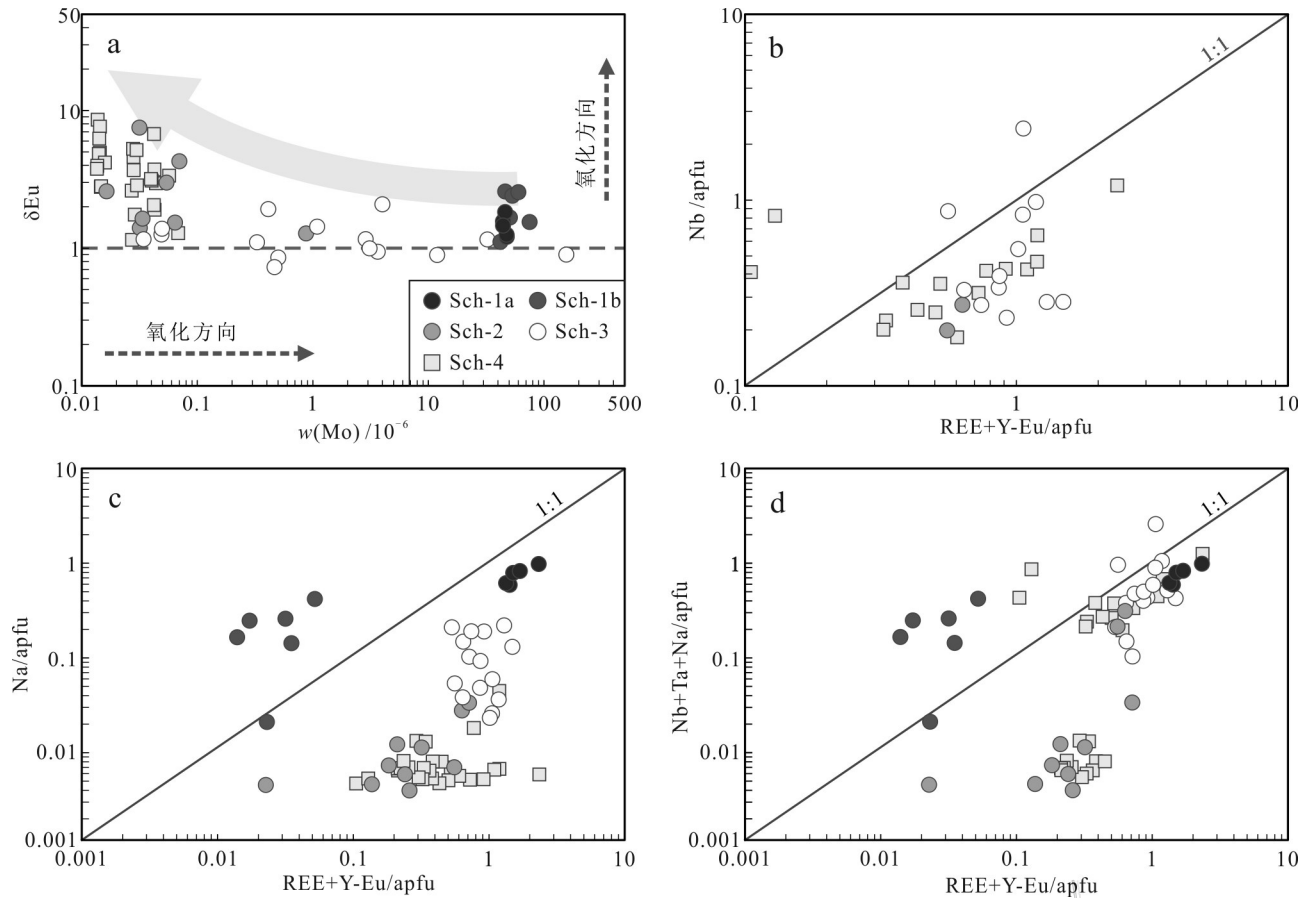


图7 杏枫山白钨矿 REE 离子替换方式及氧化还原状态判断图解

a. δEu -Mo 相关性图解; b, c, d. REE 离子替换相关性图解

Fig.7 Diagrams of ion replacement of REE and redox state in scheelite from the Xingfengshan deposit

a. δEu -Mo correlation diagram; b, c, d. REE ion replacement correlation diagram

岩型 W(-Au/Mo) 和脉型 W(-Au) 矿床叠加区域内, 与白马山印支期岩体的 Y/Ho 比值相似(图 9), 结合其与花岗岩相关钨矿床白钨矿类似的振荡环带结构和稀土元素含量特征(Poulin et al., 2016; Miranda et al., 2022), 指示了杏枫山矽卡岩型钨矿化成矿热液可能为白马山印支期岩浆热液, 这也与钨矿体和矽卡岩紧密的空间关系(白钨矿和矽卡岩矿物共生、钨矿体和矽卡岩均赋存于钙质夹层中)以及矿床北、东、西三面均为白马山复式岩体所包围的地质特征所吻合。如上文所述, Sch-2 的稀土元素地球化学特征直接继承自成矿流体, 其具有较低的稀土元素含量 ($2.05 \times 10^{-6} \sim 62.8 \times 10^{-6}$), 富轻稀土元素 (LREE/HREE 平均值为 3.64) 和正的 Eu 异常 (平均值 3.18), 这些特征与典型的岩浆热液流体成因白钨矿相吻合 (Flynn et al., 1978; Kravchuk et al., 1995; Reed et al., 2000; Zhang et al., 2017), 同样指示了岩浆热液来

源。此外, 杏枫山矽卡岩型钨矿化成矿时间(榴石 U-Pb 年龄 215.2 ± 2.7 Ma; 吕俊俊等, 2021) 与白马山印支期花岗岩体的侵位时间 (228.2~215.3 Ma; Fu et al., 2015; 王川等, 2021) 相近, 且区域内也观察到相似的远端矽卡岩型钨矿化事件发生(曹家坝矽卡岩型钨矿床; Xie et al., 2019), 同样揭示杏枫山矽卡岩型钨矿化与白马山印支期侵入岩的密切关系。

席状石英脉型金矿化白钨矿 Sch-4 的测点基本分布于脉状 W(-Au) 矿床与矽卡岩型 W(-Au/Mo) 矿床叠加区域, 部分单独落入矽卡岩型 W(-Au/Mo) 矿床区域, 总体与杏枫山矽卡岩型白钨矿分布区域重合, 指示了岩浆热液来源, 这也与石英脉内的电气石、脉壁的黑云母蚀变晕以及前人的石英流体包裹体测温结果 (220~420 °C; 肖静芸等, 2020) 所指示的高温成矿特征所吻合, 明显区别于区域造山型金矿床成矿热液的中低温特征。此外, 低品位的金矿化

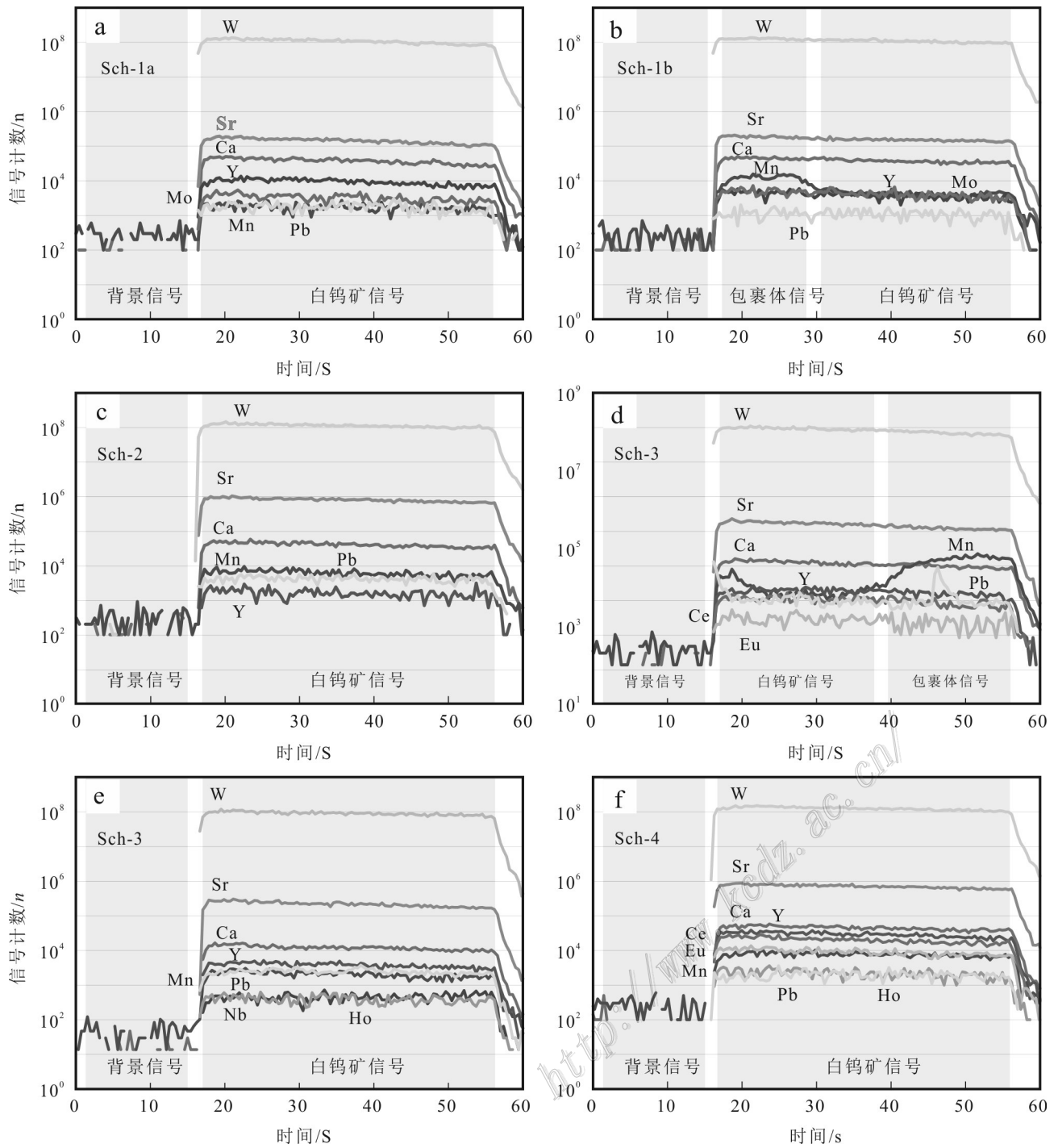


图8 杏枫山白钨矿剥蚀信号曲线图

Fig.8 Representative LA-ICP-MS time-resolved profile of scheelite from the Xingfengshan deposit

以及矿体广泛发育的含金席状石英脉也被认为是还原性侵入岩相关金成矿系统的典型地质特征(Hart et al., 2007),因此石英脉型金矿化成矿热液应与矽卡岩型钨矿化成矿热液同属岩浆来源。值得注意的是,矽卡岩型钨矿化的晚期形成了大量的绿泥石、方

解石等低温矿物,说明了钨矿化晚期成矿热液温度较低,而金矿化成矿热液却具有高温特征,结合金矿体切割钨矿体的野外穿切关系以及不同的成矿元素,说明矽卡岩型钨矿化与席状石英脉型金矿化应分属2次不同的成矿事件,这可能对应了白马山复

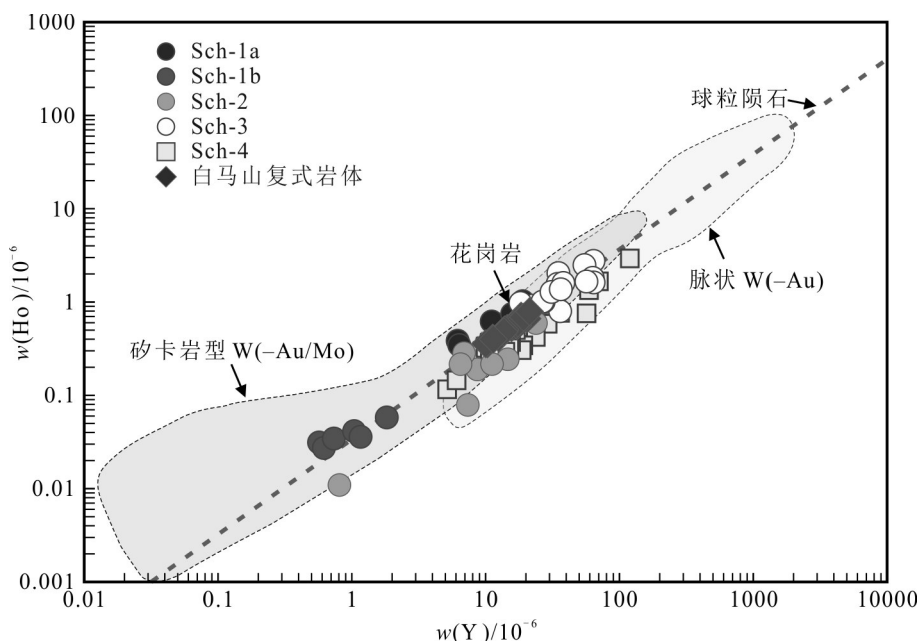


图9 杏枫山白钨矿 Y-Ho 散点图(花岗岩数据来自 Fu et al., 2015; 王川等, 2021, 矽卡岩型 W(-Au/Mo)和脉状 W(-Au)区域取自 Li et al., 2019, 球粒陨石标准值来自 Bau, 1996)。

Fig.9 Y-Ho diagram of scheelite from the Xingfengshan deposit(the granite data from Fu et al., 2015; Wang et al., 2021, Skarn type W(-Au/Mo) and vein W(-Au) were from Li et al., 2019, and standard values of chondrites were from Bau, 1996)

式岩体不同时期的岩浆活动。如上文所述,矽卡岩型钨矿化成矿时间与白马山晚三叠世岩浆活动相符,两者可能具有成因联系,而席状石英脉型金矿化则晚于前者,且前人研究提出白马山复式岩体在晚三叠世后直至早燕山期都存在岩浆活动(锆石 U-Pb 年龄: $(177.6 \pm 4) \text{Ma}$; 刘建清等, 2013), 指示金矿化可能与白马山早侏罗纪岩浆活动相关,而杏枫山矿床属于早期矽卡岩型钨矿化和晚期席状石英脉型金矿化的叠加复合矿床。

4.3 对成矿热液氧逸度的指示

热液中 Mo 的价态对氧逸度的变化十分敏感,因而常被用于约束成矿流体的氧化还原条件及演化 (Ghaderi et al., 1999; Bali et al., 2012; Song et al., 2014; Poulin et al., 2018)。热液系统中的 Mo, 在高氧逸度时优先以 Mo^{6+} 的形式替换白钨矿中的 W^{6+} 形成钼钙矿 (CaMoO_4), 与白钨矿组成固溶体 (Hsu et al., 1973; Song et al., 2014), 而在中、低氧逸度和高硫逸度的情况下, Mo 主要以 Mo^{4+} 的形式与 S 结合形成辉钼矿, 和低 Mo 含量白钨矿共生 (Hsu et al., 1973; Poulin, 2016), 因此高氧逸度体系中的白钨矿一般具有更高的 Mo 含量 (Xu et al., 2019)。杏枫山 2 种矿化的白钨矿 Mo 含量均较低 (钨矿化 $0.016 \times 10^{-6} \sim$

156×10^{-6} , 金矿化 $0.014 \times 10^{-6} \sim 0.068 \times 10^{-6}$; 图 5, 图 7a), 反映了低氧逸度特征, 但显微观察和剥蚀信号曲线却未观察到含 Mo 包裹体的存在 (图 8), 指示成矿热液本身具有贫 Mo 特征, 这与前人研究发现杏枫山与白钨矿共生的榍石较低的 Mo 含量所吻合 (吕沅俊等, 2021)。在这种情况下无法直接根据 Mo 的含量推测其白钨矿是否形成于还原环境, 而只能反映各阶段氧化还原状态的相对变化。因此本次研究尝试通过讨论不同价态 Mo 元素 (Mo^{6+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{4+}) 的占比来反映热液的氧化还原状态。Zhang 等 (2018) 研究提出, 高氧逸度下热液流体中的 Mo^{6+} (0.41 \AA) 在与 Nb^{5+} (0.48 \AA) 存在对 W^{6+} (0.42 \AA) 位的竞争时被优先选择从而阻碍 Nb^{5+} 进入白钨矿晶格; 而在中、低氧逸度情况下, Mo 主要为低价的 Mo^{5+} (0.46 \AA) 和 Mo^{4+} (0.65 \AA), Mo^{5+} 能够和 Nb^{5+} 以耦合替换的方式进入白钨矿: $(4) \text{Ca}^{2+} + \text{Mo}^{6+} = \sum \text{REE}^{3+} + (1-x) \text{Mo}^{5+} + x \text{Nb}^{5+}$ ($0 \leq x \leq 1$)。式中 x 的大小取决于 Nb^{5+} 对 Mo^{5+} 的替换强度, 由替换式可知 $\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+} + \text{Mo}^{4+})$ 较高的热液不利于 Nb 和 REE 进入白钨矿, 而较低的 $\text{Mo}^{6+}/(\text{Mo}^{5+} + \text{Mo}^{4+})$ 则相反, 因此形成于还原环境的白钨矿往往具有较低的 Mo/Nb 比值 (Zhao et al., 2018; Miranda et al., 2022)。杏枫山矽卡岩型钨矿化

中白钨矿的 Mo/Nb 比值为 0.01~39.79 (还原性矽卡岩白钨矿的 Mo/Nb 比值为 0.06~324; Miranda et al., 2022), 指示钨矿化整体形成于较为还原的环境。金矿化 Sch-4 的 Mo/Nb 比值 (0.01~0.09) 极低, 指示其形成环境更为还原, 这与含金席状石英脉侧广泛发育的磁黄铁矿-毒砂共生组合相符合。矽卡岩型钨矿化不同世代白钨矿具有不同的 Mo 含量, 指示了热液氧逸度的相对变化, Sch-1 和 Sch-2 的 $w(\text{Mo})$ 呈现降低的趋势 ($47.5 \times 10^{-6} \rightarrow 0.044 \times 10^{-6}$), 暗示成矿热液氧逸度的逐步降低, 这可能与富 $w(\text{Sr})$ 特征 ($251 \times 10^{-6} \sim 4916 \times 10^{-6}$) 和与矽卡岩矿物共生所指示的强烈水岩反应相关。Sch-3 的 $w(\text{Mo})$ (中值 1.09×10^{-6}) 与 Sch-2 (中值 0.044×10^{-6}) 相近, 反映了相似的氧化还原环境。

大量研究表明, 白钨矿的 δEu 与热液流体的氧化还原条件密切相关 (Poulin et al., 2018; Li et al., 2019; Song et al., 2019; Han et al., 2020)。杏枫山 2 种矿化白钨矿的 δEu -Mo 投图显示 δEu 与 Mo 具有良好的负相关性 (图 7a), 指示 δEu 主要受热液流体氧化还原状态的控制, 因此 2 种矿化白钨矿正的 δEu (钨矿化平均值 1.91, 金矿化平均值 3.96) 反映了成矿热液的还原性特征 (Miranda et al., 2022), 且更高的 δEu 指示金矿化白钨矿的形成环境更为还原。与 Mo 含量变化相对应的, 矽卡岩型钨矿化 Sch-1

和 Sch-2 表现出 δEu 的升高 (1.74 \rightarrow 3.18), 同样指示了钨矿化成矿热液演化过程中氧逸度的逐渐降低。另外, 我们也对 2 种矿化中的白钨矿进行了 $\text{Eu}^*_{\text{N}}-\text{Eu}_{\text{N}}$ 二元投图 (图 10)。结果显示, 钨矿化白钨矿 Sch-1 至 Sch-3 的投图点位逐渐偏离 1:1 曲线, 且相关性逐渐减弱, 指示热液氧逸度在不断降低 (Ghaderi et al., 1999)。金矿化白钨矿 Sch-4 的 $\text{Eu}^*_{\text{N}}-\text{Eu}_{\text{N}}$ 投图点位也发生了偏离且未表现出明显相关性, 指示其形成于还原环境。

如上所述, 杏枫山矽卡岩型钨矿化和席状石英脉型金矿化均具有还原性特征, 而还原性矽卡岩型钨矿床的形成往往与钛铁矿系列花岗岩相关 (Ishihara, 1981; Soloviev et al., 2019; Lang et al., 2001; Miranda et al., 2022), 典型侵入岩相关金矿床同样与具有较低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ 比值的壳源还原性钛铁矿系列花岗岩关系密切 (Lang et al., 2000; Baker et al., 2005; 2006; Hart, 2007)。前人研究认为白马山印支期花岗岩体由上地壳变质中基性火成岩和变泥质岩发生部分熔融形成, 具有较低的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{T}}$ 比值 (小于 0.4), 属还原性钛铁矿花岗岩系列 (李建华等, 2014; 徐接标, 2017; 李伟, 2019; 王川等, 2021), 这与杏枫山矽卡岩型钨矿化和席状石英脉型金矿化相关目标岩体的地球化学特征相吻合, 进一步指示金、钨两种矿化与白马山复式岩体关系密切。

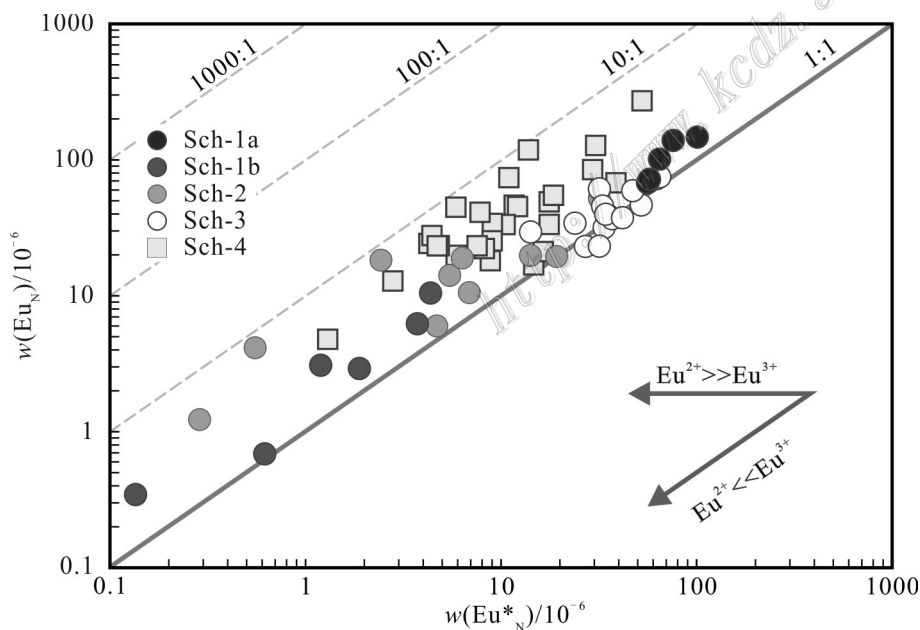


图 10 杏枫山白钨矿 $\text{Eu}^*_{\text{N}}-\text{Eu}_{\text{N}}$ 散点图。

Fig.10 Eu^*_{N} vs. Eu_{N} diagram of scheelite from the Xingfengshan deposit

4.4 白钨矿沉淀过程及对金、钨成矿的指示

通常认为以下几种情况会导致热液系统中白钨矿的沉淀:(1)水岩反应(Sun et al., 2017);(2)热液流体氧化还原状态的改变(Bali et al., 2012; Xue et al., 2021; Miranda et al., 2022);(3)流体混合(Song et al., 2013; Choi et al., 2020)。

围岩中的 Ca^{2+} 在水岩反应中进入成矿热液从而使其活度升高能够引起白钨矿的沉淀(Sun et al., 2017), 杏枫山钨矿化白钨矿显著的 Sr 含量 ($251 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$) 和广泛发育的矽卡岩化指示了剧烈水岩反应的发生以及围岩物质大量参与, 而钙质夹层能够在水岩反应中为热液提供充足的 Ca, 这与 W 成矿早期形成大量钙铝-锰铝榴石、透辉石等钙质矽卡岩矿物所吻合, 含矿矽卡岩表现出的明显层控特征同样说明富钙地层对杏枫山早期钨矿化起到了重要作用。成矿热液的氧化还原条件会影响白钨矿的形成, 氧逸度的降低有利于白钨矿的沉淀(Xue et al., 2021; Miranda et al., 2022), 较低的氧逸度也更有利于的高品位钨矿石的形成(Xue et al., 2021)。杏枫山高品位的矽卡岩型钨矿化表现出还原性特征, 且 Sch-1 到 Sch-2 发生了较为显著的氧逸度降低, 这可能是促进高品位钨矿化的重要原因。不同来源流体的混合也会导致白钨

矿的沉淀(Song et al., 2013; Choi et al., 2020), 如上文所述, 杏枫山钨矿化过程中不太可能发生变质流体的混合。而大气降水的加入也被认为是促进晚阶段白钨矿形成的原因之一(Choi et al., 2020), 杏枫山钨矿化晚阶段白钨矿较为平缓的稀土元素配分模式可能指示了大气降水的参与, 但这种情况下往往会导致白钨矿稀土元素含量的大幅降低(Choi et al., 2020), 这与晚阶段白钨矿较高的稀土元素含量不符(图5, 图6)。

通常认为 Au 在热液中以 AuCl_2^- 、 $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ 和 AuHS 等络合物的形式迁移, 氧逸度、pH、盐度、温度等物理化学条件的变化会改变 Au 在热液中的溶解度从而析出沉淀(Benning et al., 1996; Williams-Jones et al., 2009)。前人的流体包裹体研究认为杏枫山金矿化的成矿热液为高温、中低盐度、近中性的偏还原性流体, Au 主要以 AuHS 的形式在热液中迁移, 并且减压沸腾引起 pH 和氧逸度的变化促使了 Au 的沉淀(肖静芸等, 2020)。而本次研究则认为减压导致的相分离过程不是杏枫山金矿化发生的主要原因, 因为如果发生大规模相分离引起流体不混溶, 那么 CO_2 、 CH_4 、 H_2S 等气体会从流体中逃逸从而导致热液体系氧逸度的升高, 但金矿化石英脉中常见黄铁矿被载金磁黄铁矿交代(图

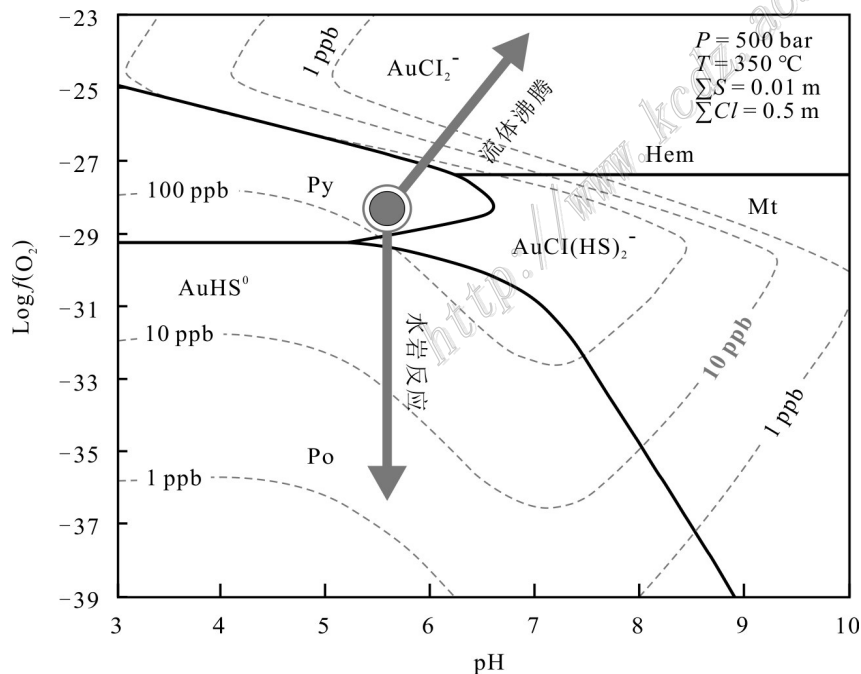


图11 不同物理化学条件下 Au 的溶解度曲线图解(据 Gibert et al., 1998 修改)。

Fig.11 Solubility curve diagrams of gold under different physicochemical conditions(modified from Gibert et al., 1998)

3i),由黄铁矿到磁黄铁矿这种还原性矿物相的转变则反映了热液氧逸度的降低。此外,石英脉型金矿化中的Sch-4常与载金矿物磁黄铁矿共生(图3h),均一的内部结构表明其可能未受到后期热液的改造,那么Sch-4的微量元素特征就能够反映金矿化时的热液环境(Han et al., 2020)。Sch-4极低的 $w(\text{Mo})$ ($0.014 \times 10^{-6} \sim 0.068 \times 10^{-6}$,部分低于检测限)和高的 δEu (平均值3.96)表明其形成于低氧逸度条件,成矿期石英中见有 CH_4 流体包裹体也同样说明了热液的低氧逸度特征(肖静芸等, 2020)。如果Sch-4和磁黄铁矿形成于减压导致的相分离之后,那么相分离之前的氧逸度应该更低,在这种条件下热液仅能够运移极少的Au(图11)。实际上,金矿化石英脉中两种或更多流体相的流体包裹体发生组合或共存且具有相同均一温度的现象确实反映了流体不混溶状态的存在(Ramboz et al., 1982),但前人研究中多类被均匀捕获的包裹体共存的现象总体较为少见(肖静芸等, 2020),也没有发现如隐爆角砾岩等指示流体发生强烈相分离的地质现象,所以即使流体存在相分离,也应只是局部发生,无法对整体金矿化起到重要作用。此外,部分流体发生相分离的原因也不一定是流体减压导致,水岩反应产生的 CH_4 的加入同样能够通过扩大热液相分离的温度和压力范围使其更容易发生,这也被认为是部分Au矿床形成的关键因素(Naden et al., 1989; Wen et al., 2016)。综上,减压沸腾作用不太可能是杏枫山金矿化发生的主要影响因素。本次研究认为成矿热液在运移过程中发生强烈水岩反应是导致金成矿的重要原因。石英脉侧广泛发育的钾化、硅化蚀变和金矿化中Sch-4极高的 $w(\text{Sr})$ ($2319 \times 10^{-6} \sim 5329 \times 10^{-6}$)均指示了水岩反应的发生和围岩物质的大量参与,随着反应的不进行,热液氧逸度不断降低(Cao et al., 2014; Wen et al., 2016),Au的溶解度也随之大幅下降,而充当缓冲剂的 CO_2 不断被消耗,破坏了Au络合物的稳定性,最终同还原性硫化物(毒砂、磁黄铁矿)沉淀成矿。

5 结论

(1) 杏枫山以席状石英脉型金矿化叠加矽卡岩型钨矿化为特征,2种矿化系统均发育白钨矿,按生成次序划分为矽卡岩型钨矿化中具浅灰色至深灰色

振荡环带的Sch-1、较晚形成且内部结构均一的Sch-2、最晚形成具有较多孔洞和包裹体的Sch-3和石英脉型金矿化中结构均一的Sch-4。

(2) 杏枫山矽卡岩型钨矿化的成矿热液与变质地层发生水岩反应过程中围岩物质的加入和晚期热液氧逸度的降低共同促使了早、晚钨矿化的发生。水岩反应及其导致的氧逸度下降同样也可能是杏枫山金沉淀的重要控制因素,氧逸度的降低使Au的溶解度大幅下降,最终同磁黄铁矿等共同沉淀成矿。

(3) 矽卡岩型钨矿化与席状石英脉型金矿化分属两次不同的成矿事件,可能为白马山复式岩体不同时期岩浆活动的产物。杏枫山矿床属于早期矽卡岩型钨矿化和晚期席状石英脉型金矿化的叠加复合矿床。

References

- Baker T, Ebert S, Rombach C and Ryan C G. 2006. Chemical compositions of fluid inclusions in intrusion-related gold systems, Alaska and Yukon, using PIXE microanalysis[J]. *Econ. Geol.*, 101: 311-327.
- Baker T, Pollard P J, Mustard R, Mark G and Graham J L. 2005. A comparison of granite-related tin, tungsten, and gold-bismuth deposits: Implications for exploration[J]. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 61: 5-17.
- Bali E, Keppler H and Audetat A. 2012. The mobility of W and Mo in subduction zone fluids and the Mo-W-Th-U systematics of island arc magmas[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 351-352: 195-207.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213-223.
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323-333.
- Benning L G and Seward T M. 1996. Hydrosulphide complexing of Au(I) in hydrothermal solutions from 150-400°C and 500-1500bar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11): 1849-1871.
- Brugger J, Etschmann B, Pownceby M, Liu W, Grundler P and Brewe D. 2008. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid-rock interaction in gold deposits[J]. *Chemical Geology*, 257: 26-33.
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D and Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia)[J]. *Contributions to Mineralogy and*

- Petrology, 139(3): 251-264.
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Hunan Province. 1988. Regional geology of the Hunan Province[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-719(in Chinese with English abstract).
- Cao M J, Qin K Z, Li G M, Evans N J and Jin L Y. 2014. Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of methane at the Baogutu reduced porphyry copper deposit, western Junggar, NW-China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 179-198.
- Chen W, Zhang S T and Lun S P. 2013. Geological characteristics and metallogenic model of Xingfengshan gold deposit in Longhui County, Hunan Province[J]. *Gold*, 34(2): 16-20(in Chinese with English abstract).
- Choi W, Park C and Song Y. 2020. Multistage W-mineralization and magmatic-hydrothermal fluid evolution: Microtextural and geochemical footprints in scheelite from the Weondong W-skarn deposit, South Korea[J]. *Ore Geology Reviews*, 116: 103219.
- Chu Y, Lin W, Faure M, Wang Q C and Ji W B. 2012. Phanerozoic tectonothermal events of the Xuefengshan belt, central South China: Implications from U-Pb age and Lu-Hf determinations of granites[J]. *Lithos*, 150: 243-255.
- Ding T, Ma D S, Lu J J and Zhang R Q. 2018. Garnet and scheelite as indicators of multi-stage tungsten mineralization in the Huangshaping deposit, southern Hunan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 94: 193-211.
- Dostal J, Kontak D and Chatterjee A. 2009. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metatubidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Genetic implications[J]. *Mineralogy and Petrology*, 97: 95-109.
- Flynn R T and Burnham C W. 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6): 685-701.
- Fu S L, Hu R Z, Bi X W, Chen, Y W, Yang J H and Huang Y. 2015. Origin of Triassic granites in central Hunan Province, South China: Constraints for zircon U-Pb ages and Hf-O isotopes[J]. *International Geology Review*, 57(2): 97-111.
- Fu Y, Hollings P, Li D F, Liu Q F, Li S Y and Sun X M. 2021. Geochemistry of multi-stage scheelite in the skarn: Constraints on ore-forming processes of the Machangqing Cu-Mo polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 138: 104370.
- Fu Y, Sun X M, Zhou H Y, Lin H, Jiang L Y and Yang T J. 2017. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of scheelites from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its metallogenic implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 828-837.
- Ghaderi M, Palin J M, Sylvester P J and Campbell I H. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 94(3): 423-437.
- Gibert F, Pascal M L and Pichavant M. 1998. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS^o) at 350 to 450°C and 500 bars[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2931-2947.
- Guo N and Xie Q. 2018. Mineralogical characteristics of skarn in Xingfengshan, Hunan Province[J]. *Southern Metals*, 224(5): 30-32(in Chinese with English abstract).
- Han J S, Chen H Y, Hong W, Hollings P, Chu G B, Zang L and Sun S Q. 2020. Texture and geochemistry of multi-stage hydrothermal scheelite in the Tongshankou porphyry-skarn Cu-Mo(-W) deposit, eastern China: Implications for ore-forming process and fluid metasomatism[J]. *American Mineralogist*, 105: 945-954.
- Hart C J R. 2007. Reduced intrusion-related gold systems[A]. In: Goodfellow W D. ed. *Mineral Deposits of Canada: A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods*[C]. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication. (5): 95-112.
- Hsu L C and Galli P E. 1973. Origin of the scheelite-powellite series of minerals[J]. *Econ. Geol.*, 68: 681-696.
- Hsu L C. 1977. Effects of oxygen and sulfur fugacities on the scheelite tungstenite and powellite-molybdenite stability relations[J]. *Econ. Geol.*, 72(4): 664-670.
- Hu R Z, Fu S L, Huang Y and Xiao J F. 2017. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9-34.
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization[J]. *Econ. Geol.*, 75th Anniversary Volume, 458-484.
- Kravchuk I F, Ivanova G F, Varezhkina N S and Malinin S D. 1995. REE fractionation in acid fluid-magma systems[J]. *Geochemistry International*, 32(11): 60-68.
- Lang J R, Baker T, Hart C J R and Mortensen J K. 2000. An exploration model for intrusion-related gold systems[J]. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 40: 1-15.
- Lang J R and Baker T. 2001. Intrusion-related gold systems: The present level of understanding[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 477-489.
- Li C, Zhou L M, Zhao Z, Zhang Z Y, Zhao H, Li X W and Qu W J. 2018. In-situ Sr isotopic measurement of scheelite using fs-LA-MC-ICPMS[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 38-47.
- Li H C, Yin X S, Cheng S X, Li Q X, Jiang C, Cai L L, Sun J H and Jiang X. 2016. Geological characteristics of Xingfengshan gold deposit and prospecting directions, Hunan[J]. *Mineral Exploration*, 7(6): 958-964(in Chinese with English abstract).
- Li J D, Li X F and Xiao R. 2019. Multiple-stage tungsten mineralization in the Silurian Jiepai W skarn deposit, South China: Insights from cathodoluminescence images, trace elements, and fluid inclusions of scheelite[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 181: 103898.
- Li J H, Zhang Y Q, Xu X B, Li H L, Dong S W and Li Y D. 2014. SHRIMP U-Pb Dation of zircons from the Baimashan Longtan su-

- per-unit and Wawutang granites in Hunan Province and its geological implication[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 44(1): 158-175(in Chinese with English abstract).
- Li W, Cook N J, Xie G Q, Mao J W, Ciobanu C J and Fu B. 2021. Complementary textural, trace element, and isotopic analyses of sulfides constrain ore-forming processes for the slate-hosted Yuhengtang Au deposit, South China[J]. *Econ. Geol.*, 116(8): 1825-1848.
- Li W. 2019. Nature and genesis of the Gutaishan and Yuhengtang Au-Sb deposits, Xiangzhong district, China[D]. Dissertation supervisor: Xie G Q, Li J W. Wuhan: China University of Geosciences. 1-188(in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Mao J W, Cook N J, Wei H T, Ji Y H and Fu B. 2022. Precise age constraints for the Woxi Au-Sb-W deposit, South China[J]. *Econ. Geol.* doi: <https://doi.org/10.5382/econgeo.4971>.
- Li X Y, Gao J F, Zhang R Q, Lu J J, Chen W H and Wu J W. 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 J Q, Xie Y, Zhao Z, Lin J S, Feng W M and Huang X P. 2013. The geochronologic characteristics of Baimashan granite in western Hunan Province and its geotectonic significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 20(5): 25-35(in Chinese with English abstract).
- Liu J S. 1996. Relationship between felsic dikes and antimony-gold mineralization in central Hunan[J]. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 5(6): 2-7(in Chinese with English abstract).
- Liu J, Liu S, Ai G L and Xiao H J. 2018. Mineralogical study of arsenopyrite in Xingfengshan gold deposit, Hunan[J]. *Mineral Exploration*, 9(11): 2122-2133(in Chinese with English abstract).
- Liu S L, Hu F F, Fan H R, Yang K F, Qiu Z J and Hu H L. 2020. Ore-forming processes in the Xingjiashan W-Mo skarn deposit (Jiaodong, China): Insights from multi-generation scheelite and garnet geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 124: 103645.
- Liu Y S, Hu, Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G and Chen H H. 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: 34-43.
- Lu Y L, Peng J T, Yang J H, Hu A X, Li Y K, Tan H Y and Xiao Q Y. 2017. Petrogenesis of the Ziyunshan pluton in central Hunan, South China: Constraints from zircon U-Pb dating, element geochemistry and Hf-O isotopes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6): 1705-1728(in Chinese with English abstract).
- Lü Y J, Peng J T and Cai Y F. 2021. Geochemical characteristics, U-Pb dating of hydrothermal titanite from the Xingfengshan tungsten deposit in Hunan Province and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(3): 830-846(in Chinese with English abstract).
- Ma D S, Pan J Y, Xie Q L and He J. 2002. Ore source of Sb(Au) deposits in central Hunan: I. Evidence of trace elements and experimental geochemistry[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 366-376(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H and Pirajno F. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings[J]. *Mineralium Deposita*, 48: 267-294.
- Miranda A, Beaudoin G and Rottier B. 2022. Scheelite chemistry from skarn systems: Implications for ore-forming processes and mineral exploration[J]. *Mineralium Deposita*, 1-29.
- Naden J and Shepherd T J. 1989. Role of methane and carbon dioxide in gold deposition[J]. *Nature*, 342: 793-795.
- Nassau K. 1963. Calcium tungstate—IV: The theory of coupled substitution[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(12): 1511-2151.
- Peng J T. 2019. The first discovery of tungsten orebodies with high ore grades in the Xingfengshan gold deposit, Longhui County, Hunan Province[J]. *Geological Review*, 65(3): 664-670(in Chinese with English abstract).
- Poulin R S, McDonald A M, Kontak D J and McClenaghan M B. 2016. On the relationship between cathodoluminescence and the chemical composition of scheelite from geologically diverse ore-deposit environments[J]. *The Canadian Mineralogist*, 54(5): 1147-1173.
- Poulin R S, Kontak D J, McDonald A and McClenaghan M B. 2018. Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace element and REE chemistry geochemistry of scheelite from diverse ore-deposits[J]. *The Canadian Mineralogist*, 56: 265-302.
- Ramboz C, Pichavant M and Weisbrod A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility[J]. *Chemical Geology*, 37(1-2):29-48.
- Rao J R, Wang J H and Cao Y Z. 1993. Deep structure in Hunan[J]. *Hunan Geology*, 12(Supp.7): 68-83(in Chinese with English abstract).
- Rao J R, Luo J L and Yi Z J. 1999. The mantle-crustal tectonic metallogenic model and ore-prospecting prognosis in the Xikuangshan antimony orefield[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 23(4): 2-10(in Chinese with English abstract).
- Reed, M J, Candela P A and Piccoli P M. 2000. The distribution of rare earth elements between monzogranitic melt and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 °C and 200 MPa[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 251-262.
- Sciuba M, Beaudoin G, Grzela D and Makvandi S. 2020. Trace element composition of scheelite in orogenic gold deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 55: 1149-1172.
- Seo J H, Yoo B C, Yang Y S, Lee J H, Jang J and Shin D. 2020. Scheelite geochemistry of the Sangdong W-Mo deposit and W prospects in the southern Taebaeksan metallogenic region, Korea[J]. *Geosciences Journal*, 24(6): 701-721.
- Soloviev S G and Kryazhev S G. 2019. Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Koitash redox-intermediate W-Mo skarn and W-Au stockwork deposit, western Uzbekistan, Tien Shan[J]. *Mineralium Deposita*, 54: 1179-1206.
- Song G X, Cook N J, Li G M, Qin K Z, Ciobanu C L, Yang Y H and Xu Y X. 2019. Scheelite geochemistry in porphyry-skarn W-Mo

- systems: A case study from the Gaojiabang deposit, East China[J]. *Ore Geology Reviews*, 113: 103084.
- Song G X, Qin K Z, Li G M, Evans N and Chen L. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou area, Anhui Province, eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99: 303-317.
- Song G X, Qin K Z, Li G M, Li X H and Qu W J. 2013. Geochronology and ore-forming fluids of the Baizhangyan W-Mo deposit in the Chizhou area, Middle-Lower Yangtze Valley, SE-China[J]. *Resource Geology*, 63(1): 57-71.
- Su S Q, Qin K Z, Li G M, Olin P and Thompson J. 2019. Cathodoluminescence and trace elements of scheelite: Constraints on ore-forming processes of the Dabaoshan porphyry Mo-W deposit, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 115: 103183.
- Sun K K, Chen B and Deng J. 2019. Ore genesis of the Zhuxi supergiant W-Cu skarn polymetallic deposit, South China: Evidence from scheelite geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 107: 14-29.
- Sun K K and Chen B. 2017. Trace elements and Sr-Nd isotopes of scheelite: Implications for the W-Cu-Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 102: 1114-1128.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publication*, 42 (1): 313-345.
- Tang S L, Yan D P, Qiu L, Gao J F and Wang C L. 2014. Partitioning of the Cretaceous Pan-Yangtze Basin in the central South China Block by exhumation of the Xuefeng Mountains during a transition from extensional to compressional tectonics[J]. *Gondwana Research*, 25(4): 1644-1659.
- Wang C, Peng J T, Xu J B, Yang J H, Hu A X and Chen X J. 2021. Petrogenesis and metallogenic effect of the Baimashan granitic complex in central Hunan, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37 (3): 805-829(in Chinese with English abstract).
- Wen B J, Fan H R, Hu F F, Liu X, Yang K F, Sun Z F and Sun Z F. 2016. Fluid evolution and ore genesis of the giant Sanshandao gold deposit, Jiaodong gold province, China: Constrains from geology, fluid inclusions and H-O-S-He-Ar isotopic compositions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 171: 96-112.
- Williams-Jones A E, Bowell R J and Migdisov A A. 2009. Gold in solution[J]. *Elements*, 5(5): 281-287.
- Xiao J Y, Peng J T, Hu A X and Mu L. 2020. Characteristics of fluid inclusions of the Xingfengshan Gold Deposit, central Hunan, and its genetic implications[J]. *Geology Reviews*, 66(5): 1376-1392(in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Mao J W, Bagas L, Fu B and Zhang Z Y. 2019. Mineralogy and titanite geochronology of the Caojiaba W deposit, Xiangzhong metallogenic province, southern China: Implications for a distal reduced skarn W formation[J]. *Mineralium Deposita*, 54: 459-472.
- Xu J B. 2017. Early Paleozoic-Mesozoic magmatic activity and its constraints on mineralization in Baimashan, Hunan Province[D]. Changsha: Central South University (in Chinese with English abstract).
- Xu J, Ciobanu C, Cook N C and Slattery A. 2019. Crystals from the powellite-scheelite Series at the Nanoscale: A case study from the Zhibula Cu skarn, Gangdese Belt, Tibet[J]. *Minerals*, 9(6):340.
- Xue L W, Cao Y, Wang G W, Du Y S, Du J G, Yang W D and Zong Z J. 2021. Tungsten mineralisation in the Zhazigou W-(Mo) deposit, Henan Province, China: Constraints from scheelite geochemistry and molybdenite geochronology[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104248.
- Yang J, Bai D Y, Wang X H and He J N. 2015. Zircon SHRIMP U-Pb dating and geochemistry of Caledonian Baimashan pluton and its tectonic significance[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 31(1):48-56(in Chinese with English abstract).
- Yardley B, Rochelle C, Barnicoat A and Lloyd G. 1991. Oscillatory zoning in metamorphic minerals: An indicator of infiltration metasomatism[J]. *Mineralogical Magazine*, 55(380): 357-365.
- Zhan Q, Gao X Y, Meng L and Zhao T P. 2021. Ore genesis and fluid evolution of the Sandaozhuang supergiant W-Mo skarn deposit, southern margin of the North China Craton: Insights from scheelite, garnet and clinopyroxene geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104551.
- Zhang D L, Huang D Z, Zhang H F, Wang G Q and Du G F. 2016. Chronological framework of basement beneath the Xiangzhong Basin: Evidence by U-Pb ages of detrital zircons from Xikuangshan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3456-3468(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Zhang R Q, Gao J F, Lu J J and Wu J W. 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.
- Zhang Y, Shao Y J, Wu C D and Chen H Y. 2017. LA-ICP-MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 86:426-439.
- Zhao W, Zhou M F, Williams J A and Zhao Z. 2018. Constraints on the uptake of REE by scheelite in the Baoshan tungsten skarn deposit, South China[J]. *Chemical Geology*, 477: 123-136.
- Zhao Z X, Xu Z W, Miao B H, Zuo C H, Lu J J, Lu R and Chen J Q. 2015. Diagenetic age and material source of the Guandimiao granitic batholith, Hengyang City, Hunan Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(7): 1219-1230(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈武, 张寿庭, 伦生平. 2013. 湖南省隆回县杏枫山金矿床地质特征及成矿模式探讨[J]. *黄金*, 34(2): 16-20.
- 郭宁, 谢青. 2018. 湖南省杏枫山金钨矿区矽卡岩矿物特征[J]. *南方金属*, 224(5): 30-32.

- 湖南省地质矿产局. 1988. 湖南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社. 1-719.
- 李惠纯, 尹显石, 成晟鑫, 李启兴, 江灿, 蔡兰兰, 孙金辉, 蒋颢. 2016. 湖南杏枫山金矿地质特征及找矿方向[J]. 矿产勘查, 7(6): 958-964.
- 李建华, 张岳桥, 徐先兵, 李海龙, 董树文, 李延栋. 2014. 湖南白马山龙潭超单元、瓦屋塘花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 吉林大学学报, 44(1): 158-175.
- 李伟. 2019. 湘中地区古台山和玉横塘 Au-Sb 矿床成矿机制研究[D]. 导师: 谢桂青, 李建威. 武汉: 中国地质大学. 1-188.
- 刘继顺. 1996. 湘中地区长英质脉岩与铋(金)成矿关系[J]. 有色金属矿产与勘查, 5(6): 2-7.
- 刘佳, 刘莎, 艾国梁, 肖鸿杰. 2018. 湘中杏枫山金矿床毒砂的矿物学研究[J]. 矿产勘查, 9(11): 2122-2133.
- 刘建清, 谢渊, 赵瞻, 林家善, 冯伟明, 黄学平. 2013. 湖南雪峰山地区白马山花岗岩年代学特征及构造意义[J]. 地学前缘, 20(5): 25-35.
- 鲁玉龙, 彭建堂, 阳杰华, 胡阿香, 李玉坤, 谭辉跃, 肖秋越. 2017. 湘中紫云山岩体的成因: 锆石 U-Pb 年代学、元素地球化学及 H-O 同位素制约[J]. 岩石学报, 33(6): 1705-1728.
- 吕沅峻, 彭建堂, 蔡亚飞. 2021. 湖南杏枫山钨矿床热液榴石的地球化学特征、U-Pb 定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 37(3): 830-846.
- 马东升, 潘家永, 解庆林, 何江. 2002. 湘中铋(金)矿床成矿物质来源——I. 微量元素及其实验地球化学证据[J]. 矿床地质, 21(3): 366-376.
- 彭建堂. 2019. 湖南杏枫山金矿区首次发现高品位的钨矿体[J]. 地质论评, 65(3): 664-670.
- 饶家荣, 王纪恒, 曹一中. 1993. 湖南深部地质[J]. 湖南地质, 12(增刊7): 68-83.
- 饶家荣, 骆检兰, 易志军. 1999. 锡矿山铋矿田幔-壳构造成矿模型及找矿预测[J]. 物探与化探, 23(4): 2-10.
- 王川, 彭建堂, 徐接标, 阳杰华, 胡阿香, 陈宪佳. 2021. 湘中白马山复式岩体成因及其成矿效应[J]. 岩石学报, 37(3): 805-829.
- 肖静芸, 彭建堂, 胡阿香, 木兰. 2020. 湘中杏枫山金矿床流体包裹体特征及其对矿床成因的指示[J]. 地质论评, 66(5): 1376-1392.
- 徐接标. 2017. 湖南白马山早古生代-中生代岩浆活动及其对成矿的约束[D]. 长沙: 中南大学.
- 杨俊, 柏道远, 王先辉, 何江南. 2015. 加里东期白马山岩体锆石 SHRIMP U-Pb 年龄、地球化学特征及形成构造背景[J]. 华南地质与矿产, 31(1): 48-56.
- 张东亮, 黄德志, 张宏法, 王国强, 杜高峰. 2016. 湘中盆地基底的时代格架: 来自锡矿山碎屑锆石 U-Pb 年龄的证据[J]. 岩石学报, 32(11): 3456-3468.
- 赵增霞, 徐兆文, 缪柏虎, 左昌虎, 陆建军, 路睿, 陈进全. 2015. 湖南衡阳关帝庙花岗岩岩基形成时代及物质来源探讨[J]. 地质学报, 89(7): 1219-1230.