

湘西沃溪矿床中黑钨矿的地质特征及 微量元素地球化学

祝亚男^{1,2}, 彭建堂^{1,3*}, 刘升友⁴, 孙玉珍⁴

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083; 4. 湖南辰州矿业股份有限公司, 湖南 沅陵 419607)

摘要: 沃溪矿床位于湖南雪峰山金锑(钨)成矿带中段, 是该带最大的、也是惟一发育 Au-Sb-W 成矿元素组合的矿床。尽管该矿的研究程度较高, 但人们对该矿中重要的含钨矿物——黑钨矿的研究很少。在详细的野外地质调研基础上, 对该矿黑钨矿的地质特征和微量元素进行了研究, 以期揭示其矿床成因、成矿流体性质及物质来源等信息。沃溪矿床黑钨矿矿脉以顺层的含石英脉为主, 同时发育各种节理脉; 节理脉常相互交错, 表现出多阶段成矿特征。矿脉中黑钨矿常与石英、碳酸盐及硫化物共生, 形成具有热液充填特征的矿石构造。该矿黑钨矿的 REE 含量很低(1.62~4.58 $\mu\text{g/g}$), 明显低于南岭与花岗岩有关的黑钨矿; 其 HREE 相对富集, 并具有 Eu、Sm、Gd、Tb 异常及 MW 复合型四分组效应等特征, 这可能与成矿流体的氧逸度及络合物的稳定性有关。同时, 该矿黑钨矿的 Y/Ho 值均小于 28, 指示其成矿流体中以 CO_3^{2-} (HCO_3^-)络合物为主。与南岭地区黑钨矿相比, 该矿黑钨矿中 Sc 含量高而 Nb 和 Ta 含量很低, 这可能与该区黑钨矿形成时的物理化学条件以及成矿流体对深部岩石的淋滤作用有关。沃溪矿床中黑钨矿的地质特征、化学成分及微量元素组成明显有别于南岭石英脉型黑钨矿, 为其成矿作用与岩浆活动无直接成因关系提供了新的证据。

关键词: 矿床地质; 微量元素地球化学; 黑钨矿; 沃溪 Au-Sb-W 矿床; 湘西

中图分类号: P595; P61 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2014)03-0287-14

Mineral deposit geology and trace element geochemistry of wolframite from the Woxi deposit, western Hunan, China

ZHU Ya-nan^{1,2}, PENG Jian-tang^{1,3*}, LIU Sheng-you⁴ and SUN Yu-zhen⁴

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China;
4. Chenzhou Mining Group Co., LTD, Yuanling 419607, China

Abstract: The Xuefeng Uplift Belt in western Hunan is an important Au-Sb(-W) mineralization belt in South China. The Woxi deposit, as the largest deposit with a unique element association of Au-Sb-W in this region, has attracted attentions of numerous geologists. Researches on ore genesis, fluid inclusion, stable isotope, ore fabric, ore-controlling tectonic and mineralogy have been well conducted in this deposit; however, wolframite in this well studied deposit receives less attention. In this study, geological characteristics of wolframite in the Woxi deposit are described in details, and its trace element concentrations are analyzed by ICP-MS in order to constrain its ore genesis, the nature of the ore-forming fluid and the source of the ore-forming materials. In the Woxi deposit, most

收稿日期(Received): 2013-07-09; 改回日期(Revised): 2013-08-23; 接受日期(Accepted): 2013-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(40673021, 41073036)

作者简介: 祝亚男(1988-), 女, 博士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: re.zhuyanan@163.com

* 通讯作者(Corresponding author): PENG Jian-tang, E-mail: jtpeng@126.com; Tel: +86-851-5895405

ZHU Ya-nan et al.: *Geology and trace element geochemistry of wolframite of Woxi deposit*

wolframite-bearing ore veins occur as bedding quartz veins, whereas the others appear as joint veins of various types indicating there exist multi-stage tungsten mineralization events in this area. Besides, the ore commonly exhibits open-space filling structure and the wolframite is frequently intergrown with carbonate and sulfide in this deposit. The results show that the REE concentrations of wolframites from the Woxi deposit (1.62–4.58 $\mu\text{g/g}$) are distinctly lower than those of wolframites from granite-related tungsten deposits in the Nanling Range. The REE geochemistry of the Woxi wolframite is characterized by HREE enrichment, Eu-, Sm-, Gd- and Tb-anomalies, as well as a peculiar composite M- and W-type tetrad effect. All of these features are probably controlled by the oxygen fugacity and the stabilities of complexing agent in the ore-forming fluid. Moreover, the Y/Ho ratios (< 28) of wolframites from the Woxi deposit reveal REE and Y speciation is dominated by (bi)carbonate-complexes in wolframite-precipitating fluid. In addition, the content of Sc of wolframite from this deposit is high but the contents of Nb and Ta are low, which probably resulted from high pH, low Eh conditions during the crystallization of wolframite and from the leaching of the underlying older continental rocks by the hydrothermal fluid. Generally, the geological and geochemical characteristics of wolframite in the Woxi deposit, which are obviously different from that of those quartz vein-type wolframite deposits associated with granite intrusions in the Nanling Range, provide new evidences for no direct relationship between the tungsten mineralization and magmatism in the Woxi deposit.

Key words: mineral deposit geology; trace element geochemistry; wolframite; Woxi Au-Sb-W deposit; western Hunan

0 引言

华南是世界上最重要的钨矿集中区, 已探明的 WO_3 储量约占世界总储量的 90%。华南钨矿集中产在南岭地区, 主要是与花岗岩有关的石英脉型钨矿和夕卡岩型钨矿; 其次产于江南古陆的雪峰山-幕阜山构造带内, 主要是与岩浆活动关系不明显的层控型钨矿^[1]。相对南岭钨矿而言, 雪峰山一带的钨矿床研究程度较低。

在雪峰山一带, 钨矿化常与金、锑矿化相伴, 形成 W-Au-Sb、W-Au 和 W-Sb 等元素组合。除个别矿床与花岗岩有关外, 该区绝大部分钨矿为与岩浆活动无关的层控型钨矿床, 如沃溪 Au-Sb-W 矿床、渣滓溪和曾家溪 W-Sb 矿床以及西安 W-Au 矿床等, 钨矿体均受一定地层层位控制, 层控特征十分明显。该区钨矿床中的含钨矿物主要为白钨矿, 仅在沃溪矿区西部矿段(红岩溪及鱼儿山)发现有黑钨矿产出。近年来, 人们已对该区沃溪、渣滓溪和廖家坪等钨矿床中的白钨矿进行了较多的地球化学研究^[2-9], 但目前涉及该区黑钨矿的研究甚少, 有关其产出的具体地质特征也不太清楚。本次研究在野外详细调研的基础上, 总结了沃溪鱼儿山一带黑钨矿的地质特征, 并对其进行了微量元

素分析, 试图通过研究该矿黑钨矿的稀土和微量元素组成, 来揭示该矿成矿物质来源及成矿机理, 并探讨其成矿过程中稀土元素分配的制约因素。

1 矿床地质特征

沃溪 Au-Sb-W 矿床位于湖南省的西部, 其大地构造位置处于扬子板块与华夏板块过渡带中的雪峰弧形构造隆起带的转折部位(图 1), 是雪峰山地区规模最大、也是最具代表性的矿床。除零星分布的震旦系(Z)、第四系(Q)和少量的上白垩统(K_2)陆相红色砾岩外, 矿区内主要出露元古界冷家溪群(Pt_2l)和板溪群(Pt_3bn)一套巨厚的浅变质海相沉积粘土岩、碎屑岩(图 2a)。其中板溪群可划分为马底驿组(Pt_3bnm)和上覆的五强溪组(Pt_3bnw), 两者以沃溪大断层为界呈断层接触(图 2a)。区内次级层间断裂受褶皱影响, 与沃溪断层呈“入”字型构造相交(图 2a), 均发育于马底驿组紫红色绢云母板岩中, 具有多期活动的特征。矿脉主要充填于次级层间断裂中, 其规模和形态受这些断裂控制^[11-12]。矿区及其外围无岩浆岩出露。自西向东, 沃溪矿区可划分为红岩溪、鱼儿山、栗家溪、十六棚公和上沃溪 5 个矿段(图 2a)。其中, 红岩溪和鱼儿山矿段钨的矿物相以黑钨矿为

主, 而十六棚公和上沃溪两矿段, 基本上都是白钨矿。本次工作重点对鱼儿山矿段的黑钨矿进行研究。

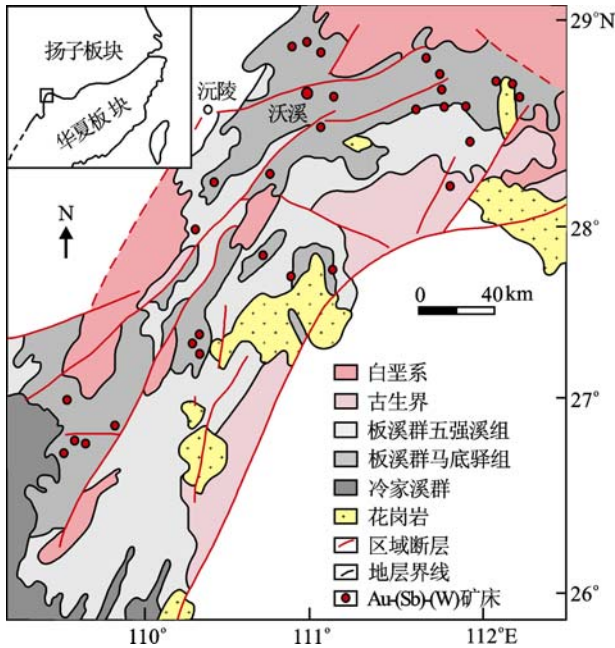


图 1 湘西雪峰弧形构造带地质简图(据文献[8])

Fig.1 Geological sketch map of the Xuefeng Uplift Belt in western Hunan (after reference [8])

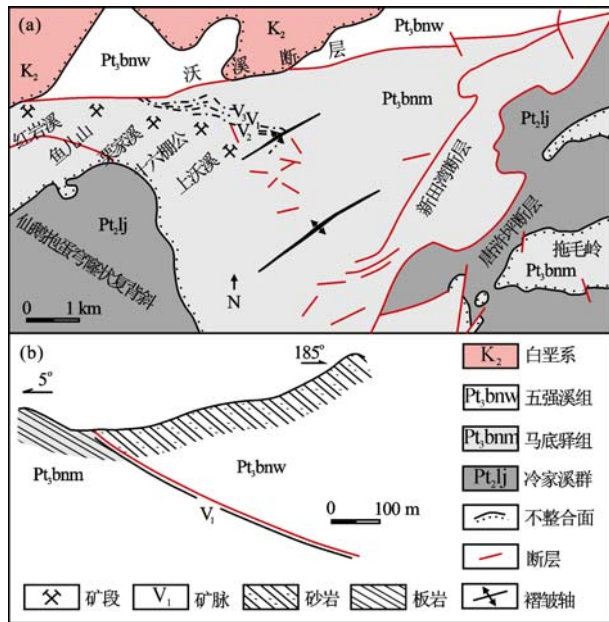


图 2 沃溪矿区地质简图(a, 据文献[10]修改)及鱼儿山矿段剖面图(b, 据文献[11])

Fig.2 Sketch geological map of the Woxi district (a, modified after reference [10]) and cross section through the Yueshan section (b, after reference [11])

1.1 矿体特征

在鱼儿山矿段目前仅见一条矿脉, 该矿脉赋存于板溪群马底驿组紫红色板岩顶部紧靠沃溪断层下

部的破碎带中, 由含石英脉和蚀变板岩中的脉带组成(图 2b)。按其产出形态, 该区钨矿脉可分为较规则的主脉、层间支脉及各种形式的节理脉(图 3a—图 3d)。主脉顺层产出, 走向近东西, 倾向北, 倾角 30°左右, 倾斜延深可达走向延长的 10 余倍; 主要呈扁豆状, 沿走向倾斜呈尖灭再现, 尖灭地段为石英细脉带、含矿蚀变板岩或断层泥线连接(图 3a)。层间支脉大体与主脉平行, 也可与主脉呈锐角相交, 走向北西西, 倾向北北东; 这类脉体通常延伸较长且产状稳定, 矿脉主要由黑钨矿和石英组成, 并往往具有矿物分带性, 即与围岩接触的脉体两侧常为黑钨矿, 而脉体中间主要为石英(图 3a)。节理脉由成矿物质沿蚀变岩中各种节理裂隙沉淀而成, 表现为各种脉状、网脉状和不规则状的钨矿脉(图 3b—图 3d), 是该区最常见的黑钨矿产出形式。图 3b 中可见一组近于直立的剪节理被热液矿物填充, 这些节理脉既可以是石英脉、也可以是黑钨矿脉, 或由石英脉和黑钨矿脉交替出现; 这类脉体与围岩的接触界线十分平整, 脉体宽度也相当稳定, 不同方向交错的脉体常形成网脉。而发育于张性裂隙中的黑钨矿脉, 其与两侧围岩接触界线不平整, 通常呈波状起伏, 脉体宽窄不一且延伸较短, 不同方向交错的脉体往往呈网脉状和不规则状(图 3d)。在主脉中, 黑钨矿主要与石英和辉钨矿共生; 而在支脉和节理脉中, 黑钨矿与石英共生, 且黑钨矿含量很高, 特别是充填于张性裂隙中的矿脉, 黑钨矿的含量可高达 80%~90%以上(图 3c、图 3d)。在整个鱼儿山矿段, 黑钨矿脉相互切割现象较普遍, 如图 3b 中的网脉状黑钨矿, 明显被近于直立的节理脉错断并发生了位移; 图 3c 也可见一组黑钨矿脉被另外一组黑钨矿脉错断。因此, 该区应存在多阶段的钨矿化。

1.2 矿石的组构特征

沃溪矿床的黑钨矿呈褐黑色, 条痕为褐色; 金属光泽。该区的钨矿石构造主要有 4 种: (1)条带状构造: 由黑钨矿、白钨矿和石英组成, 这些矿物往往平行脉壁呈条带状产出, 有时亦可见蚀变围岩呈残余条带状、角砾状分布于脉体中(图 4a); (2)梳状构造: 黑钨矿、毒砂晶体垂直于脉体两壁向中间生长(图 4b); (3)网脉状构造: 常见于含矿蚀变板岩中, 由黑钨矿细脉沿几组相互交错的裂隙充填构成(图 4c); (4)斑杂状构造: 黑钨矿、毒砂和黄铁矿呈不规则集合体分布于石英中(图 4d)。这些矿石构造表现出明显的热液充填成矿特征。

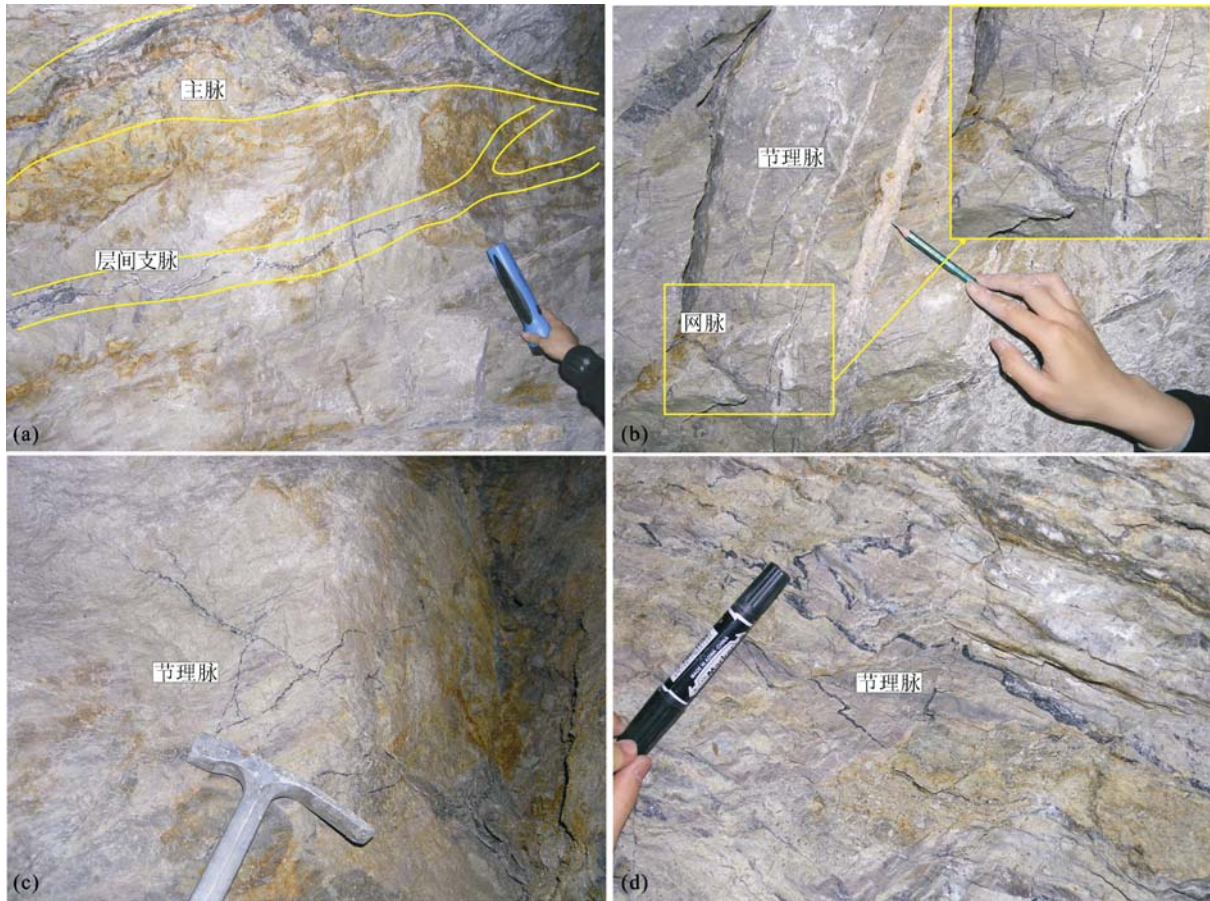


图3 沃溪鱼儿山黑钨矿矿脉的产出方式

Fig.3 Occurrences of wolframite-bearing veins in the Yuershan section

(a) 顺层矿脉; (b) 近直立的节理脉及垂直交叉的网脉; (c) 不同方向交叉的节理脉; (d) 不规则状细脉

(a) Bedding veins; (b) vertical nearly joint vein and veinlets intersected at right angles; (c) veinlets intersected within different orientation; (d) irregular veinlets

矿石的结构以粒状结构为主, 次为碎裂结构、交代结构、包含结构及环带结构(图 4e—图 4l)。黑钨矿呈不同粒径的自形-半自形晶产出, 主要与毒砂、黄铁矿、白钨矿、菱铁矿及少量闪锌矿共生, 其碎裂结构较发育。毒砂与黑钨矿关系密切, 两者常呈浸染状及细脉状分布于石英脉中, 有时可见相互包裹现象(图 4e—图 4g)。黄铁矿与黑钨矿共生, 呈浸染状产于石英脉及近矿蚀变围岩中, 普遍发育有环带结构(图 4h)。白钨矿与黑钨矿共生或交代黑钨矿(图 4i)。菱铁矿存在早、晚两期, 早期菱铁矿晶形较好, 与黑钨矿共生, 呈碎裂结构(图 4j); 晚期菱铁矿结晶差, 多与晚期石英共同充填于黑钨矿裂隙中(图 4k)。本次观察未发现黑钨矿与自然金、辉锑矿有直接接触关系。

1.3 黑钨矿成分特征

本次研究对样品 YRS-7 及 YRS-9 的能谱分析表

明, 沃溪矿区黑钨矿的 WO_3 含量为 75.75%~78.30%, FeO 含量为 14.90%~17.84%, MnO 为 8.37%~13.74%。最近的波谱分析也显示^[14], 该区黑钨矿中 WO_3 含量为 73.76%~76.87%, 平均值为 75.66%, 略小于其理论值 (76.46%); FeO 含量为 13.06%~23.36%, MnO 为 1.37%~11.00%, 与本次研究的能谱分析结果十分吻合。

从图 5 可看出, 黑钨矿无论是产于南岭地区钨矿床中或是沃溪矿床中, 其 FeO 和 MnO 均具有很好的负相关关系(图 5); 但与南岭黑钨矿相比, 沃溪黑钨矿中 FeO 含量明显偏高, 而 MnO 含量明显偏低(图 5), 其黑钨矿以钨铁矿和含锰钨铁矿为主。沃溪黑钨矿的颜色很深, 也正是其含铁高的反映。

2 微量元素地球化学

2.1 样品选取与测试分析

本次用于微量元素测试的矿石及蚀变围岩样品

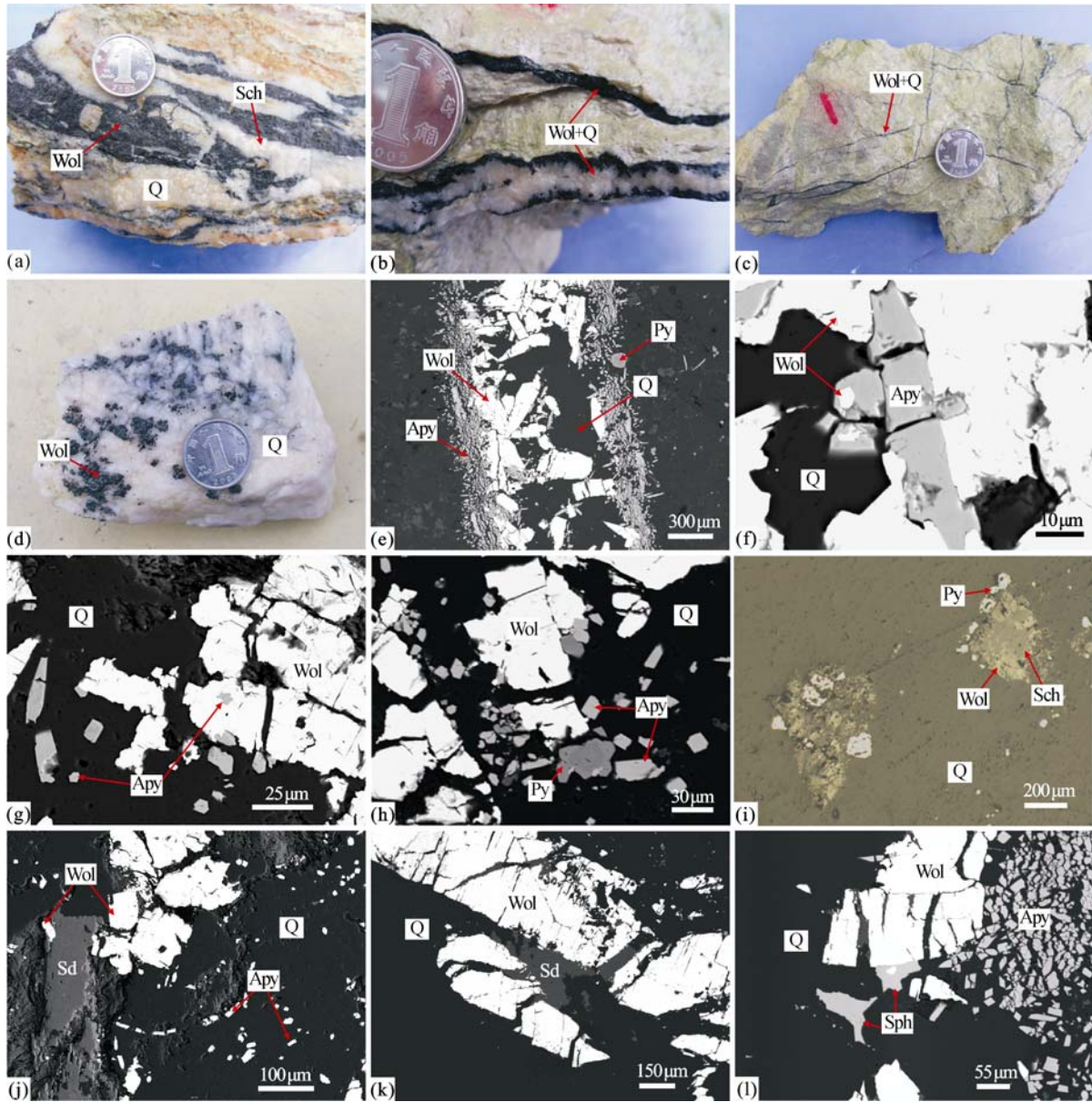


图 4 沃溪黑钨矿矿石构造特征及矿物组合

Fig.4 Structure and texture as well as the mineral assemblages in wolframite-bearing ores from the Woxi deposit

(a)条带状构造; (b)梳状构造; (c)网脉状构造; (d)斑杂状构造; (e)黑钨矿与毒砂、黄铁矿的粒状结构; (f,g)黑钨矿与毒砂的包含结构; (h)黄铁矿的环带结构; (i)白钨矿与黑钨矿的交代结构; (j)黑钨矿与毒砂、菱铁矿共生; (k)菱铁矿与晚期石英充填在黑钨矿裂隙中; (l)闪锌矿包裹黑钨矿。
 Wol - 黑钨矿; Sch - 白钨矿; Q - 石英; Apy - 毒砂; Py - 黄铁矿; Sd - 菱铁矿
 (a) banded structure; (b) comb structure; (c) stockwork structure; (d) spotted structure; (e) euhedral to subhedral crystalline grained texture of wolframite, arsenopyrite and pyrite; (f,g) poikilitic texture of wolframite and arsenopyrite; (h) zonal texture of pyrite; (i) metasomatic relict texture of wolframite; (j) wolframite intergrown with arsenopyrite and siderite; (k) siderite and quartz in the fissure of wolframite; (l) poikilitic texture of wolframite and sphalerite. Wol - wolframite; Sch - scheelite; Q - quartz; Apy - arsenopyrite; Py - pyrite; Sd - siderite

均采自矿区坑道新鲜工作面上, 除 W-2 采自上沃溪矿段外, 其余均采自鱼儿山矿段。具体的采样位置及样品特征见表 1。

在系统的野外和室内观察的基础上, 将岩石样品直接碎至 200 目; 而黑钨矿与白钨矿则先碎至 100~140 目左右, 利用重选的方法将其初步富集, 然后在双目镜下将杂质剔除, 使黑钨矿与白钨矿的

纯度达到 99%以上, 最后将纯净的样品研磨至 200 目。所有样品在研磨之前均用超纯水和无水乙醇依次清洗, 以除去矿物表面可能吸附的杂质。样品的稀土和微量元素分析在国土资源部国家地质实验测试中心完成。首先称取 0.0500 g 样品于封闭溶样装置中, 加入适量 HF 和 HNO₃, 在低温电热板上蒸干。待冷却后再分别加入适量 HF 和 HNO₃, 加盖密闭后

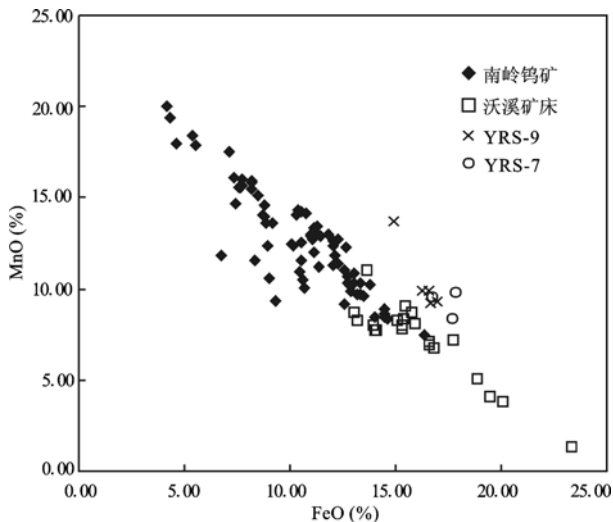


图5 沃溪黑钨矿与南岭石英脉型黑钨矿的 MnO-FeO 关系图

Fig.5 Diagram of MnO-FeO for wolframites from the Woxi deposit and Nanling vein-type W deposits

沃溪矿床数据来自文献[14], YRS-9及YRS-7数据来自本次能谱测试分析, 南岭钨矿数据来自文献[15-23]

放入 200 °C 的烘箱中, 加热 12 h 以上。尔后, 取出, 冷却后去盖, 加入 0.5 mL 1 μg/mL 的 Rh 内标溶液, 在电热板上蒸干后加入 1 mL HNO₃ 再蒸干, 重复一次。最后残渣用 6 mL 40% HNO₃ 在 140 °C 封闭溶解 3 h, 取出, 冷却后将溶液转移至 10 mL 试管中, 摇匀, 待测。样品采用等离子体质谱仪测定, 对微量元素和稀土元素的检测下限为 $0.n \times 10^{-9} \sim n \times 10^{-9}$, 分析误差一般小于 5%。样品的稀土元素及其他微量元素数据列于表 1。

2.2 REE 组成及其赋存形式

沃溪矿区不同矿段、不同产状黑钨矿的稀土元素的含量变化不大, 其(REE+Y)总量均很低, 仅为 1.62~4.58 μg/g, 远低于湘西区域板岩及蚀变围岩(表 1), 也明显低于该矿白钨矿的稀土元素含量^[4]。该区黑钨矿的(La/Yb)_N 值为 0.25~1.00, (La/Sm)_N 值为 1.24~2.87, (Gd/Yb)_N 值为 0.21~0.72, 表明其略富集重稀土元素, 且轻稀土元素之间比重稀土元素之间分馏更明显, 这与近矿蚀变板岩和区域板岩的富轻稀土特征明显不同(表 1)。该区黑钨矿的 Sm/Nd 值为 0.21~0.61, 明显大于该区蚀变围岩和区域板岩(表 1), 但显著小于沃溪矿区的白钨矿, 后者的 Sm/Nd 值通常大于 1.0, 部分达到 2.0 以上^[2,4]。

根据前人的研究工作^[26-27], 对于大部分稀土元素的异常程度, 可按照公式来计算:

$$\text{REE}_n/\text{REE}_n^* = 2[\text{REE}]_n / ([\text{REE}]_{n-1} + [\text{REE}]_{n+1}) \quad (n = 1, 2, 3, \dots, 15) \quad (1)$$

由于自然界中尚未发现 Pm, 故 Nd 和 Sm 的异常程度的计算公式为:

$$\text{Nd}/\text{Nd}^* = 3[\text{Nd}] / ([\text{Sm}] + 2[\text{Pr}]) \quad (2)$$

$$\text{Sm}/\text{Sm}^* = 3[\text{Sm}] / ([\text{Nd}] + 2[\text{Eu}]) \quad (3)$$

其中[REE]为球粒陨石标准化值, *n* 为各稀土元素在镧系元素中的顺序。考虑到计算 La、Lu 异常程度的误差较大, 这里将不予讨论。结果表明, 沃溪黑钨矿中稀土元素普遍具有中-弱的负 Eu 异常(0.59~0.89)、或正或负 Sm 异常(0.72~1.51)及正 Tb 异常(1.08~1.43), 而 Ce 异常不明显(0.95~1.01)。

从图 6 中可以看出, 鱼儿山矿区与黑钨矿共生的白钨矿, 和沃溪坑口单独产出的白钨矿的分布模式曲线相当吻合, 均表现为 MREE 富集、向上拱曲的形状, 具热液成因白钨矿的典型特征^[28], 并也存在明显的 M 型四分组效应^[4]。

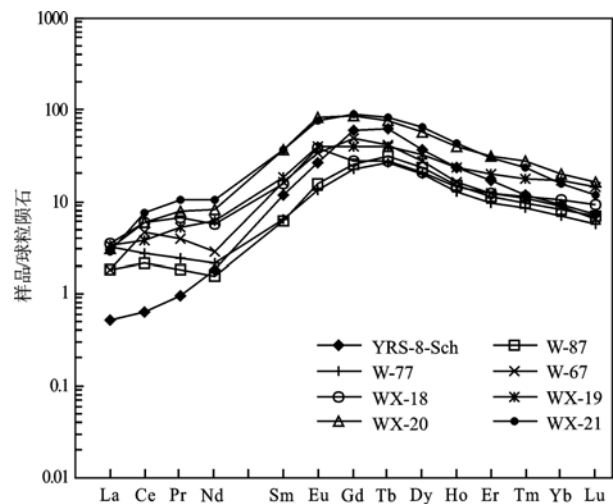


图6 沃溪白钨矿的 REE 分布模式

Fig.6 Chondrite-normalized REE patterns of scheelite samples from the Woxi deposit

YRS-8-Sch 数据见表 1, 其余数据来自文献[4]

该区黑钨矿的稀土元素分布模式明显不同于矿区蚀变围岩和区域板岩, 后两者均为 LREE 富集型的右倾曲线(图 7); 黑钨矿的 MREE 相对富集的特征与该区的白钨矿类似, 但其 LREE 和 HREE 的分配趋势, 则明显不同于白钨矿(图 7)。此外, 尽管沃溪黑钨矿与南岭石英脉型钨矿床中的黑钨矿相似, 均为重稀土富集型且具有不同程度的 Eu 负异常, 但后者的稀土元素含量显著高于沃溪矿床(图 8)。

由于本次实验测试的黑钨矿样品在显微镜及扫描电镜下均未发现其晶体内含有 REE 矿物微粒, 故 REE 很可能存在于黑钨矿的流体包裹体中, 或以类质同像进入了黑钨矿晶格。干国梁等^[30]在研究广西都庞岭地区锡矿床中的黑钨矿时认为, 黑钨矿中

REE 以替换晶格中 W^{6+} 的形式存在, 且受离子半径影响, HREE 较 LREE 更易进入黑钨矿中。这种认识与黑钨矿中富 HREE 而贫 LREE 的特征相符。但是, 对沃溪黑钨矿(甚至一些南岭石英脉型钨矿床的黑钨矿)而言, 其不仅具有 HREE 相对富集的特点, 更表现出明显的 MREE 相对富集的特征(图 7)。因此, REE 的离子半径不应是控制其在沃溪黑钨矿中分配的惟一因素。

2.3 REE 四分组效应及 Eu、Sm、Gd、Tb 异常的解释

值得注意的是, 与该区白钨矿的 M 型稀土四分组型式不同^[4], 该区黑钨矿的稀土元素分布模式曲线为一种近水平余弦曲线型(图 8)。这种特殊的稀土组成与赵振华等^[24]报道的 MW 复合型四分组效应很类似, 即在 1 个样品中同时出现 W 型和 M 型稀土四分组型式。为了便于定量判断稀土元素四分组效应的程度, Irber^[25]提出了一个判别参数 $TE_{1,3}$, 当 $TE_{1,3}$ 为 1 时, 表明没有四分组效应; 而当其大于 1 时, 表明存在四分组现象。我们的计算表明, 除 YRS-2 和 YRS-8 的 $TE_{1,3}$ 稍大于 1.0 外, 沃溪矿区黑钨矿样品的 $TE_{1,3}$ 均大于 1.1, 指示其确实存在明显的四分组效应。各四分组亚组型式可参考赵振华等^[24]提出的 B_N/B^* 、 C_N/C^* (如 Ce/Ce^* 、 Pr/Pr^*), 计算 $(B_N/B^* \times C_N/C^*)^{0.5}$ 值判断, 当该值大于 1 时, 曲线上凸, 为 M 型; 小于 1 时, 则曲线下凹, 为 W 型。从图 7 及表 1 均可看出, 沃溪黑钨矿稀土元素四分组的第一亚组和第四亚组的 W 型和 M 型均较弱, 而第三亚组的 M 型较明显。

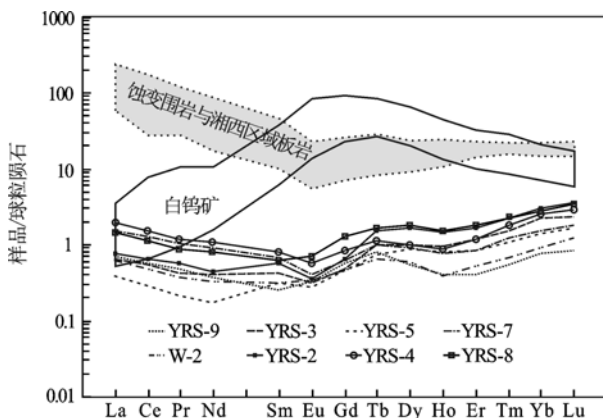


图 7 湘西区域板岩与沃溪白钨矿、黑钨矿、蚀变围岩 REE 分布模式对比

Fig.7 Chondrite-normalized REE patterns of slates from Western Hunan and of altered slate, wolframite and scheelite from the Woxi deposit

岩石、黑钨矿及 YRS-8-Sch 数据见表 1, 其余数据来自文献^[4]

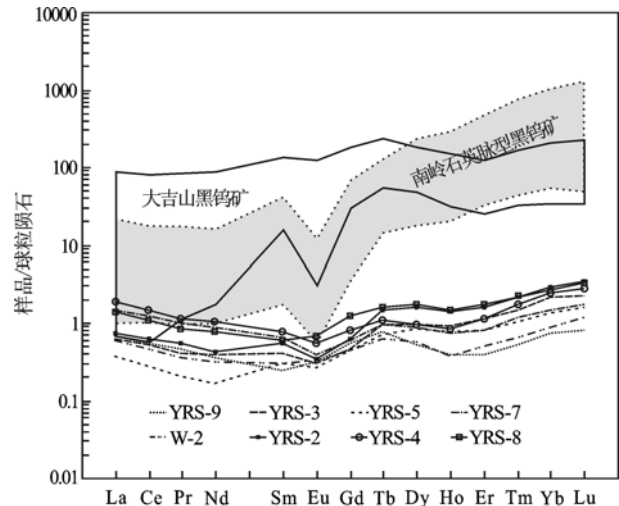


图 8 沃溪矿床与南岭石英脉型钨矿床中黑钨矿 REE 分布模式对比

Fig.8 Chondrite-normalized REE patterns of wolframite from the Woxi deposit and the quartz vein-type wolframite deposits in the Nanling Range

沃溪黑钨矿数据见表 1, 大吉山黑钨矿数据来自文献^[23], 其他南岭石英脉型钨矿床(8 个)的黑钨矿数据来自文献^[29]

目前已有的研究认为, 自然界中形成稀土四分组效应的控制因素可能包括: 高演化岩浆体系中非 CHARAC 微量元素行为^[31]、熔体-流体相互作用^[32]、某些稀土副矿物(如独居石等)的结晶作用^[33]、水-岩相互作用^[34]以及络合物的不稳定性^[25,35]。湘西一带岩浆活动微弱, 沃溪矿区没有岩浆岩出露, 且该区黑钨矿的稀土元素特征明显有别于南岭地区与花岗岩有关的黑钨矿(图 8), 因此, 该区黑钨矿的四分组效应应该与岩浆演化无关。其次, 该区与黑钨矿共生的矿物主要为石英、毒砂及碳酸盐类矿物(如菱铁矿), 并未发现独居石等对稀土元素具有选择性配分的矿物; 就与白钨矿共生的 YRS-8 样品而言, 其 REE 含量及配分特征均与其他样品一致, 并且假如富 MREE 的白钨矿的沉淀对黑钨矿中 REE 的配分产生影响, 则黑钨矿应表现出 MREE 明显亏损的特征, 显然与测试数据不符, 这也说明矿物结晶作用产生的稀土分馏, 也不应导致沃溪矿床黑钨矿中稀土元素产生四分组效应。此外, 蚀变围岩与区域板岩之间稀土元素含量及分布模式均无明显变化, 暗示尽管成矿流体与围岩发生了强烈的蚀变作用(蚀变很发育且 W、Sb 等在蚀变围岩中富集), 但水-岩作用对稳定性较强的元素影响不大(如 Zr、Hf、REE 等), 故水-岩反应导致该区黑钨矿发生 REE 四分组效应的可能性很小。因此沃溪矿区成矿流体自身的组成特点, 即 REE 络合物的种类及其稳定性可能才是导

致 REE 四分组效应产生的主要因素。

自 Debaar *et al.*^[36]首次发现 Gd、Tb 异常以来, 很多学者也相继报道了除 Eu 和 Ce 以外的其他稀土元素的异常^[26,37,38]。研究表明, 这些异常可能并非流体氧化还原性质的反映, 而是受元素自身络合物稳定性强弱的控制, 这种稳定性甚至还可能产生四分组效应^[35]。就沃溪黑钨矿而言, 其 Eu 异常与 TE_{1,3} 无明显相关性, 并且与黑钨矿共生的矿物中未见长石等可能造成 Eu 异常的矿物, 表明成矿时所处的还原性条件应是造成 Eu 异常的主要因素。同时, Sm/Sm* 与 Eu/Eu* 较好的相关性说明氧逸度可能也是造成 Sm 异常的一个重要因素(图 9)。而 Gd/Gd*、Tb/Tb* 与 Eu/Eu* 无明显的相关性, 但与 TE_{1,3} 相关较强(图 10), 暗示其与稀土元素发生四分组效应机理类似, 成矿流体中 REE 络合物稳定性的差异可能是造成 Gd、Tb 异常的关键。

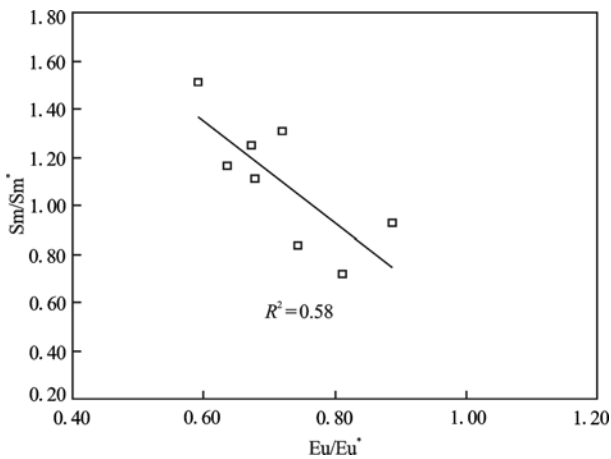


图 9 沃溪黑钨矿的 Sm/Sm* 与 Eu/Eu* 关系图
Fig.9 Diagram of Sm/Sm* vs. Eu/Eu* for the wolframite from the Woxi deposit

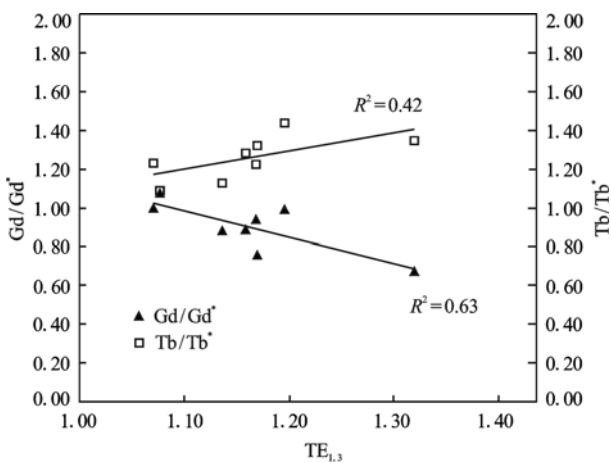


图 10 沃溪黑钨矿的 Gd/Gd*、Tb/Tb* 与 TE_{1,3} 关系
Fig.10 Diagram of Gd/Gd* vs. TE_{1,3} and Tb/Tb* vs. TE_{1,3} for the wolframite from the Woxi deposit

2.4 Sc、Nb、Ta 特征及成因意义

沃溪黑钨矿中 Sc 的含量很高, 可达 76.1~155 μg/g(表 1), 明显高于区域板岩及蚀变围岩, 也远高于上陆壳的平均值(14.0 μg/g, Rudnick *et al.*^[39])。而其 Nb(0.155~1.48 μg/g)和 Ta(0.020~0.053 μg/g)的含量, 则明显低于区域板岩及蚀变围岩(表 1)。与南岭大吉山黑钨矿相比, 沃溪黑钨矿的 Sc 含量很高, Nb 与 Ta 含量很低。

作为黑钨矿中重要的微量元素, Sc、Nb 和 Ta 主要呈类质同像赋存于黑钨矿中, 其特征与成因联系长期以来备受研究者的青睐^[40-48]。早期研究认为, 黑钨矿中 Sc、Nb 和 Ta 的含量可能与其自身的 Fe 和 Mn 成分含量、成矿温度有关; 但进一步的研究发现, 黑钨矿形成时流体的成分、pH 及 Eh 才是控制黑钨矿中 Sc、Nb 和 Ta 含量的关键因素。其中, 低 pH、高 Eh 条件下有利于 Nb 和 Ta 在黑钨矿中富集; 而以 F⁻或和 PO₄³⁻络合物为主的低 pH、低 Eh 流体中, 则有利于 Sc 的富集^[40-46]。

据牛贺才等^[49]的研究, 沃溪矿床钨矿化阶段处于弱碱性、弱还原性的环境, 成矿流体中阴离子以 HCO₃⁻为主, 次为 SO₄²⁻(HS⁻); 这种成矿条件在理论上并不利于 Sc、Nb、Ta 的富集, 其可能是导致该区黑钨矿中 Nb、Ta 含量很低的主要因素。但是, 该区所有黑钨矿样品均表现出明显富 Sc 的特征(76.1~155 μg/g), 甚至显著高于南岭与花岗岩有关的大吉山钨矿(1.65~19.2 μg/g^[23])。在成矿物理化学条件并不利于 Sc 的富集的情况下, 成矿流体中较高的初始 Sc 浓度可能是造成沃溪矿床中黑钨矿富 Sc 的重要因素, 因而流体可能来自或流经较为富 Sc 的地段。由表 1 可见, 湘西区域板岩和沃溪矿区蚀变围岩中 Sc 的含量相差不大, 均接近于克拉克值, 这说明该区黑钨矿中 Sc 的富集不大可能是成矿流体对赋围岩进行萃取所获得。前人在研究沃溪矿床时也认为 W、Au、Sb 及 As 金属元素并非来自马底驿组板岩^[3, 50]。由于地壳中 Sc 的含量(21.9 μg/g)高于上地幔(10 μg/g), 而下地壳中的 Sc 含量(31 μg/g)又高于上地壳(14 μg/g)^[39], 因此, 沃溪黑钨矿中高含量的 Sc 可能是成矿流体对深部岩石的淋滤所致, 这与前人认为下伏古老基底提供成矿物质的结论相符^[3]。并且, 由于 Nb、Ta 是典型的亲氧元素, REE 也具有亲氧性, 主要富集在上地壳, 故假设沃溪成矿物质来源于深部, 则该矿中黑钨矿 Nb、Ta 及 REE 含量甚微与它们在下地壳中的丰度很低^[39]也是一致的。

2.5 Y/Ho 与 Zr/Hf 的特征及指示意义

本次测试的样品中 Y 与 Ho、Zr 与 Hf 分别表现出很好的相关性,但这些元素在黑钨矿中的含量明显低于区域板岩及蚀变围岩(表 1)。而且,与区域板岩及蚀变围岩不同,尽管沃溪黑钨矿中 Y、Ho 含量仍有非常好的相关性(图 11),但其比值 Y/Ho 却显著低于球粒陨石值(28)。在 Y/Ho-Zr/Hf 图中可明显看出,湘西区域板岩与沃溪蚀变围岩均落在 CHARAC 范围以内,而沃溪黑钨矿样品均落在 CHARAC 范围以外(图 12)。这种非 CHARAC 特征的 Y/Ho 比值在海水、热液成因萤石和其他水溶液及其沉淀物中普遍存在,指示体系中微量元素不仅受离子电价和半径控制,同时还受络合物稳定性的制约^[25,31,37,51]。这与前文对影响 REE 在沃溪黑钨矿中分布模式的推论相印证。Bau *et al.*^[51]研究证实 Y 和 Ho 在流体与围岩反应过程中通常按球粒陨石中的比例进行迁移,因此水-岩作用过程不可能是导致 Y、Ho 分异的主导因素,两者之间的分异更可能与流体自身成分组成有关。他们还指出,当体系中 Y 与 REE 以 F 络合物为主时, Y/Ho>28;而以 CO₃²⁻(HCO₃⁻)络合物为主时, Y/Ho<28。这与沃溪矿床中氟化物(萤石等)贫乏和碳酸盐类矿物(菱铁矿、铁白云石等)广泛分布十分吻合,揭示该区的成矿流体是一种以 CO₃²⁻(HCO₃⁻)络合物为主的体系。从图 12 也可看出,沃溪黑钨矿与大吉山黑钨矿形成明显对比,后者的矿化多与 F 有关。

3 与南岭石英脉型钨矿床对比

综上所述,湘西沃溪黑钨矿矿床,与岩浆活动关系不大,明显有别于南岭地区的黑钨矿矿床。南岭地区的黑钨矿主要产于与花岗岩有关的石英脉型钨矿床中。沃溪黑钨矿矿床和南岭石英脉型钨矿床在地质特征及黑钨矿微量元素地球化学特征上均存在明显的差别(表 2)。

4 结论

(1)在成矿元素组合、矿体特征、赋矿层位、矿物组合、黑钨矿的主量及微量元素组成等方面,沃溪矿床均明显不同于南岭地区与花岗岩有关的石英脉型钨矿床。该区黑钨矿矿体主要由顺层的含矿石英脉及蚀变岩中的各种节理脉组成,表现出多阶段成矿和明显的热液充填特征,与岩浆活动无关。

(2)沃溪黑钨矿以钨铁矿和含锰钨铁矿为主;与

南岭石英脉型钨矿床中的黑钨矿相比,沃溪黑钨矿的 FeO 含量明显偏高而 MnO 含量明显偏低。

(3)该区黑钨矿中 REE 含量均很低,远低于南岭石英脉型钨矿床中的黑钨矿;其稀土元素分布模式较独特,表现为近水平的余弦曲线,具有较明显的 MW 复合型稀土元素四分组效应。

(4)该区黑钨矿除显示中-弱的负 Eu 异常外,还存在不常见的 Sm、Gd 和 Tb 异常,其 Eu、Sm 异常与成矿流体的氧逸度有关,而 Gd、Tb 异常则可能主要受流体中络合物稳定性的控制。

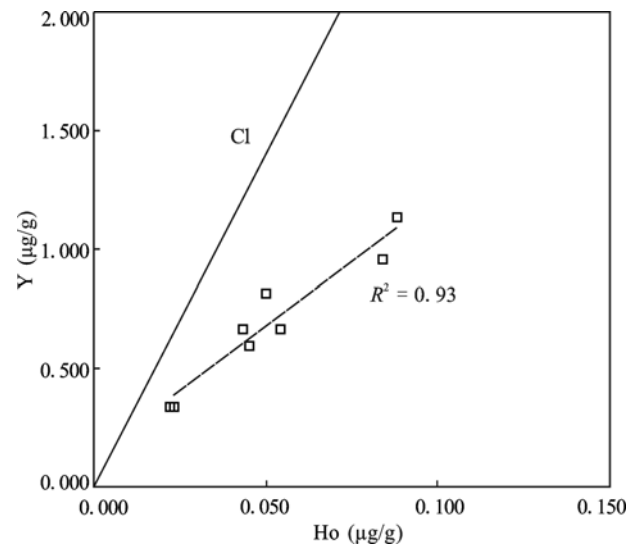


图 11 沃溪黑钨矿 Y-Ho 关系图

Fig.11 Diagram of Y vs. Ho for the wolframite from the Woxi deposit
图中 Cl 代表球粒陨石的 Y/Ho 比值(28)

Cl - the line represented chondritic Y/Ho ratio of 28

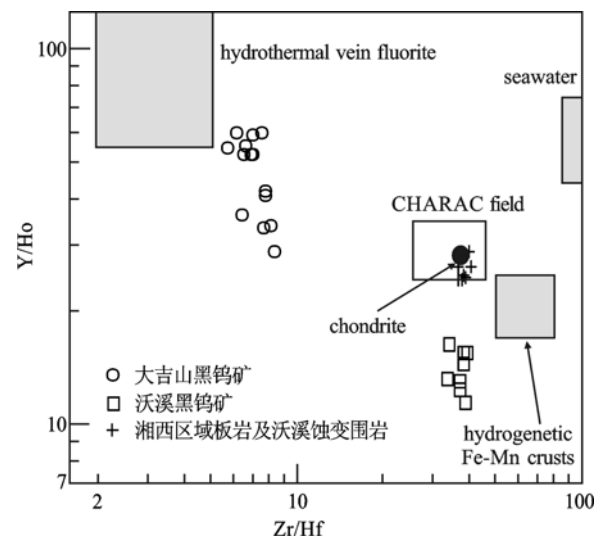


图 12 湘西区域板岩与沃溪蚀变围岩、黑钨矿及大吉山黑钨矿的 Y/Ho-Zr/Hf 图解

Fig.12 Diagram of Y/Ho vs. Zr/Hf for the rocks, and wolframite from the Woxi and Dajishan deposits

表 2 沃溪矿床与南岭石英脉型钨矿床的特征对比
Table 2 Characteristics of the Woxi deposit vs. the quartz vein-type tungsten deposit in the Nanling Range

矿床特征	沃溪矿床	南岭地区石英脉型钨矿床
成矿元素组合	Au-Sb-W	W、Sn、Bi、Mo 等
矿脉特征	主要为顺层状, 部分呈不规则状	主要呈直立、近直立状; 仅少数矿床在其陡倾的矿脉下部岩体顶部发育层状、似层状矿脉(即“地下室”)
赋矿层位及岩性	板溪群马底驿组的板岩	主要产于燕山期花岗岩体的内外接触带; 岩体围岩为前泥盆纪的硬砂岩和板岩、千枚岩, 少数为泥盆纪或早侏罗世的砂岩
围岩蚀变	硅化、毒砂化、黄铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化和叶腊石化等	在花岗岩中主要为云英岩化, 次为钠长石化和钾长石化; 在硬砂岩、板岩等围岩中主要为萤石化、黑云母化、电气石化、黄玉化
矿石构造	条带状、梳状、斑杂状和网脉状等	块状、浸染状、条带状、对称条带状、梳状、晶洞等
地质特征	矿脉结构	矿脉结构
	粒状结构为主, 并见包含结构、碎裂结构和交代结构等	粒状结构为主, 并见交代结构等
	矿物组合	矿物组合
	金属矿物: 以黑钨矿、毒砂、黄铁矿、白钨矿、自然金和辉钨矿为主 非金属矿物: 石英为主, 常见铁白云石、菱铁矿、绢云母和绿泥石等	金属矿物: 以黑钨矿、白钨矿、锡石、辉钼矿和辉铋矿为主, 某些矿区见黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿等硫化物 非金属矿物: 以石英为主, 常见萤石、电气石、黄玉、钾长石、绿柱石和白云母等
	分带性	分带性
	无	“五层楼+地下室”模式, 矿脉在垂向上由浅部到深部可划分为矿化标志带、细脉带、细脉-大脉混合带、大脉带、地下室、大脉-巨脉-尖灭带, 矿石组构、矿物组合、矿化富集和围岩蚀变程度等在各带均有变化
	与岩浆岩关系	与岩浆岩关系
	在空间上和成因上均无直接关系	具有密切的时空和成因联系
成矿流体	成矿温度	成矿温度
	240~280 °C	210~650 °C
	成矿流体性质	成矿流体性质
	中低温弱碱性弱还原性	中高温弱酸性强氧化性
	络合物	络合物
	CO ₃ ²⁻ (HCO ₃ ⁻)络合物为主	F ⁻ 络合物为主
黑钨矿微量元素特征	WO ₃	WO ₃
	平均 75.65%	平均 74.41%
	FeO	FeO
	平均 16.14%	平均 11.97%
	MnO	MnO
	平均 7.34%	平均 11.36%
	ΣREE+Y	ΣREE+Y
	平均 2.94 μg/g	平均 218.30 μg/g
	REE 分布模式	REE 分布模式
	略向左倾斜的近水平余弦曲线	向左倾斜的“V”型, LREE 部分平缓, HREE 部分陡峻
	Eu 异常	Eu 异常
	中-弱的 Eu 亏损	多存在不同程度的 Eu 亏损, 个别矿床不亏损
	Y/Ho	Y/Ho
	11.4~16.2, 平均 13.9	9.7~59.5, 平均 39.4
	Sc	Sc
	平均 116.94 μg/g	平均 8.46 μg/g
	Nb	Nb
	平均 0.42 μg/g	平均 38.91 μg/g
	Ta	Ta
	平均 0.03 μg/g	平均 9.85 μg/g

(5)与南岭石英脉型钨矿床中的黑钨矿比较, 该区黑钨矿表现出 Sc 很高, Nb、Ta 较低的特点。这种高 Sc 特征可能是成矿流体对该区深部岩石的淋滤所致, 而低 Nb、Ta 则可能主要与该区黑钨矿弱碱性、弱还原性的形成环境有关。

(6)该区黑钨矿在 Y/Ho-Zr/Hf 图解上均落在 CHARAC 范围以外, 成矿体系具非 CHARAC 微量元素行为特征, REE 的分布模式受离子电价和半径以及络合物稳定性控制; 其 Y/Ho 值均小于 28, 该区成矿流体中应以 CO₃²⁻(HCO₃⁻)络合物为主。

野外工作得到了湖南辰州矿业股份有限公司的大力支持; 室内工作得到田亚洲博士和蔡伊博士的

很多帮助; 审稿者提供了宝贵的修改意见, 在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献(References):

- [1] 冶金部南岭钨矿专题组. 华南钨矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 1-496.
Research Group on Tungsten Deposits in the Nanling Range, Ministry of Metallurgical Industry of China. Tungsten Deposits in Southern China[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 1-496 (in Chinese).
- [2] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英 Ar-Ar 定年[J]. 科学通报, 2003, 48(18): 1976-1981.
Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zhao Junhong, Fu Yazhou, Lin Yuanxian. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating

- from Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan[J]. Chinese Sci Bull, 2003, 48(23): 2640-2646.
- [3] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中富放射成因铷的成矿流体及其指示意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(3): 193-196.
Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Fu Ya-zhou. The ore-forming fluid with a marked radiogenic ^{87}Sr signature from the Woxi Au-Sb-W deposit and its significant implication[J]. Bull Mineral Petrol Geochem, 2003, 22(3): 193-196 (in Chinese with English abstract).
- [4] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 2005, 34(2): 115-122.
Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Fu Ya-zhou, Yuan Shun-da. Rare earth element (REE) geochemistry for scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan[J]. Geochimica, 2005, 34(2): 115-122 (in Chinese with English abstract).
- [5] 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 湘西渣滓溪锑钨矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义[J]. 地质论评, 2010, 56(6): 810-819.
Peng Jian-tang, Zhang Dong-liang, Hu Rui-zhong, Wu Meng-jun, Liu Xiao-ming, Qi Liang, Yu You-guang. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, Western Hunan and its geological implications[J]. Geol Rev, 2010, 56(6): 810-819 (in Chinese with English abstract).
- [6] 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 林源贤. 湘西渣滓溪锑钨矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球化学[J]. 地质学报, 2008, 82(11): 1514-1521.
Peng Jian-tang, Zhang Dong-liang, Hu Rui-zhong, Wu Meng-jun, Lin Yuan-xian. Sm-Nd and Sr isotope geochemistry of hydrothermal scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, Western Hunan[J]. Acta Geol Sinica, 2008, 82(11): 1514-1521 (in Chinese with English abstract).
- [7] 彭渤, Frei R, 涂湘林. 湘西沃溪 W-Sb-Au 矿床白钨矿 Nd-Sr-Pb 同位素对成矿流体的示踪 [J]. 地质学报, 2006, 80(4): 561-570.
Peng Bo, Frei R, Tu Xiang-lin. Nd-Sr-Pb Isotopic geochemistry of scheelite from the Woxi W-Sb-Au deposit, Western Hunan: Implications for sources and evolution of Ore-forming fluids[J]. Acta Geol Sinica, 2006, 80(4): 561-570 (in Chinese with English abstract).
- [8] Peng B, Frei R. Nd-Sr-Pb isotopic constraints on metal and fluid sources in W-Sb-Au mineralization at Woxi and Liaojiaping (Western Hunan, China)[J]. Miner Deposit, 2004, 39(3): 313-327.
- [9] 王永磊, 陈毓川, 王登红, 徐珏, 陈郑辉. 湖南渣滓溪 W-Sb 矿床白钨矿 Sm-Nd 测年及其地质意义[J]. 中国地质, 2012, 39(5): 1339-1344.
Wang Yong-lei, Chen Yu-chuan, Wang Deng-hong, Xu Jue, Chen Zheng-hui. Scheelite Sm-Nd dating of the Zhazixi W-Sb deposit in Hunan and its geological significance[J]. Geol China, 2012, 39(5): 1339-1344 (in Chinese with English abstract).
- [10] 顾雪祥, 刘建明, Schulz O, Vavtar F, 付绍洪. 湖南沃溪金-锑-钨矿床成因的稀土元素地球化学证据[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 428-442.
Gu Xue-xiang, Liu Jian-ming, Schulz O, Vavtar F, Fu Shao-hong. REE geochemical evidence for the genesis of the Woxi Au-Sb-W deposit, Hunan Province[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 428-442 (in Chinese with English abstract).
- [11] 何谷先. 鱼儿山金矿床地质特征[J]. 黄金地质科技, 1994 (1): 27-30.
He Gu-xian. Mineral deposit geology of the Yuershan Au deposit[J]. Sci Technol Gold Geol, 1994 (1): 27-30 (in Chinese).
- [12] 罗献林, 易诗军, 梁金城. 论湘西沃溪金锑钨矿床的成因[J]. 地质与勘探, 1984, 20(7): 1-10.
Luo Xian-lin, Yi Shi-jun, Liang Jin-cheng. Ore genesis of the Woxi Au-Sb deposit, western Hunan[J]. Geol Prospect, 1984, 20(7): 1-10 (in Chinese).
- [13] 雷鸣波, 余景明. 湘西沃溪金锑钨矿床控矿构造及其找矿意义[J]. 黄金, 1998, 19(2): 3-7.
Lei Ming-bo, Yu Jing-ming. The ore-controlling structure of Xiangxi Woxi Au-Sb-W deposit and the meaning of ore-prospecting at this area[J]. Gold, 1998, 19(2): 3-7 (in Chinese with English abstract).
- [14] 陈爱清. 湖南沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿与黑钨矿的成矿规律及成因机制的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
Chen Ai-qing. Study on mineralization regularity and formation mechanism of scheelite and wolframite in the Woxi Au-Sb-W deposit in Hunan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [15] 张文兰, 华仁民, 王汝成. 大吉山钨矿中钨铋锰矿与富钨铋锰矿的交生现象及其成因探讨 [J]. 矿床地质, 2003, 22(2): 158-165.
Zhang Wen-lan, Hua Ren-min, Wang Ru-cheng. Intergrowth of wolframioxiolite and W-rich manganocolumbite in Dajishan tungsten deposit, Jiangxi Province, South China[J]. Mineral Deposit, 2003, 22(2): 158-165 (in Chinese with English abstract).
- [16] 陈蓉美. 瑶岗仙脉钨矿床伴生组分的研究[J]. 湖南地质, 1983, 2(2): 36-43.
Chen Rong-mei. A study on the associated components from Yaogangxian tungsten deposit[J]. Hunan Geol, 1983, 2(2): 36-43 (in Chinese).
- [17] 慕纪录. 江西大龙山钨钼矿床中黑钨矿的标型特征及矿化富集规律[J]. 地质与勘探, 1986 (5): 32-33.
Mu Ji-lu. Geochemical characteristics of the mineralization of wolfram-molybdenum deposits in Dalongshan area, Jiangxi Province[J]. Geol Prospect, 1986 (5): 32-33 (in Chinese with English abstract).
- [18] 陈图华. 试论江西某钨锡矿床中黑钨矿化学成分的变化特征[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1982 (1): 133-145.
Chen Tu-hua. On various features of the chemical composition of wolframites in a tungsten-tin deposit in

- Jiangxi Province[J]. *J Nanjing Univ (Nat Sci)*, 1982 (1): 133–145 (in Chinese with English abstract).
- [19] 谭运金. 华南地区内生钨矿床的钨矿物成分特征及其控制因素[J]. *中国钨业*, 1999, 14(5/6): 84–90.
Tan Yun-jin. The chemical composition characteristic and controlling factors of tungsten in endogenetic W deposit in South China[J]. *Tungsten China*, 1999, 14(5/6): 84–90 (in Chinese).
- [20] 黄维新. 黑钨矿单矿物中化学组份的多元统计分析及其地质意义[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 1992 (3): 123–128.
Huang Wei-xin. Multivariate statistical analysis of chemical constituents in monomineral blumite and its geological significance[J]. *J Fuzhou Univ (Nat Sci)*, 1992 (3): 123–128 (in Chinese with English abstract).
- [21] 邹继蓉. 徐山三位一体钨矿床黑钨矿的初步研究[J]. *地质地球化学*, 1982 (12): 51–52.
Zou Ji-rong. A primary study on wolframite in Xushan Tungsten deposit[J]. *Geol Geochem*, 1982 (12): 51–52 (in Chinese).
- [22] 谭运金. 南岭地区某些脉钨矿床的黑钨矿成分特征[J]. *矿物学报*, 1982 (1): 59–65.
Tan Yun-jin. Compositional characteristics of wolframite from the vein-wolframite deposits in Nanling region[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1982 (1): 59–65 (in Chinese with English abstract).
- [23] 张思明. 江西省大吉山钨矿床的矿物学研究及矿床特征[D]. 北京: 中国地质大学, 2012.
Zhang Si-ming. Mineralogy and deposit characteristics on the Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012 (in Chinese with English abstract).
- [24] 赵振华, 包志伟, 乔玉楼. 一种特殊的“M”与“W”复合型稀土元素四分组效应: 以水泉沟碱性正长岩为例[J]. *科学通报*, 2010 (15): 1474–1488.
Zhao Zhen-hua, Bao Zhi-wei, Qiao Yu-lou. A peculiar composite M- and W-type REE tetrad effect: Evidence from the Shuiquangou alkaline syenite complex, Hebei Province, China[J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55(24): 2684–2696.
- [25] Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(3/4): 489–508.
- [26] Alibo D S, Nozaki Y. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(3/4): 363–372.
- [27] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 张本仁, 李方林, 高山, 鲍征宇. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 189–202.
Han Yin-wen, Ma Zhen-dong, Zhang Hong-fei, Zhang Ben-ren, Li Fang-lin, Gao Shan, Bao Zheng-yu. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 189–202 (in Chinese).
- [28] Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 139(3): 251–264.
- [29] 张玉学, 刘义茂, 高思登, 何其光. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J]. *地球化学*, 1990, 19(1): 11–20.
Zhang Yu-xue, Liu Yi-mao, Gao Si-deng, He Qi-guang. REE geochemical characteristics of tungsten minerals as a discriminant indicator of the genetic types of ore deposits[J]. *Geochimica*, 1990, 19(1): 11–20 (in Chinese with English abstract).
- [30] 干国梁, 陈志雄. 广西都庞岭地区锡矿床黑钨矿主要、微量及稀土元素的组成特点及赋存状态[J]. *矿物学报*, 1991, 11(2): 122–132.
Gan Guo-liang, Chen Zhi-xiong. The compositional characteristics and existing states of major, trace and rare-earth elements in wolframite from the Dupanling tin ore-field, Guangxi[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1991, 11(2): 122–132 (in Chinese with English abstract).
- [31] Bau M. Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1996, 123(3): 323–333.
- [32] 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼 M B. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应[J]. *地球化学*, 1992, 21(3): 221–233.
Zhao Zhen-hua, Masuda A, Shabani M B. Tetrad effects of rare-earth elements in rare-metal granites[J]. *Geochimica*, 1992, 21(3): 221–233 (in Chinese with English abstract).
- [33] McLennan S M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(9): 2025–2033.
- [34] Takahashi Y, Yoshida H, Sato N, Hama K, Yusa Y, Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan[J]. *Chem Geol*, 2002, 184(3/4): 311–335.
- [35] Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(1): 67–77.
- [36] Debaer H J W, Brewer P G, Bacon M P. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985, 49(9): 1961–1969.
- [37] Nozaki Y, Alibo D S. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean, southwest of Australia: Unique patterns compared to the South Atlantic data[J]. *Geochem J*, 2003, 37(1): 47–62.
- [38] Bau M, Koschinsky A, Dulski P, Hein J R. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(10): 1709–1725.
- [39] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust[M]//Rudnick R L. *Treatise on Geochemistry (Vol 3)*. Amsterdam: Elsevier, 2003: 1–64.
- [40] Bychkov A Y, Matveeva S S. Thermodynamic model of the formation of ore bodies at the Akchatau wolframite

- greisen-vein deposit[J]. *Geochem Int*, 2008, 46(9): 867–886.
- [41] Kempe U, Belyatsky B V. An attempt at direct dating of the Sadsdorf Sn-W mineralization, Eastern Erzgebirge (Germany)[J]. *J Geosci*, 1997, 42(3): 21–20.
- [42] Tindle A G, Webb P C. Niobian wolframite from Glen Gairn in the Eastern Highlands of Scotland: A microprobe investigation[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(8): 1921–1935.
- [43] 华光. 中国南部某区黑钨矿及其成分的变化规律[J]. *地质科学*, 1960 (4): 165–181.
Hua Guang. Characteristics of wolframites and their changes of composition in an area, South China[J]. *Chinese J Geol (Sci Geol Sinica)*, 1960 (4): 165–181 (in Chinese).
- [44] 赵斌, 李维显, 蔡元吉. 黑钨矿、锡石、铌铁矿、细晶石、铌钽铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中铌、钽含量变化的实验研究[J]. *地球化学*, 1977, 6(2): 123–135, 157–158.
Zhao Bin, Li Wei-xian, Cai Yuan-ji. Conditions of formation of wolframite, cassiterite, columbite, microlite and tapiolite and experimental studies on the variation of Nb and Ta in wolframite and cassiterite[J]. *Geochimica*, 1977, 6(2): 123–135, 157–158 (in Chinese with English abstract).
- [45] 章崇真. 黑钨矿中铌钽含量变化的研究及意义[J]. *矿床地质*, 1984, 3(2): 59–67.
Zhang Chong-zhen. Variation in Nb-Ta contents of wolframite and its significance as an indicator[J]. *Mineral Deposit*, 1984, 3(2): 59–67 (in Chinese with English abstract).
- [46] Kempe U, Wolf D. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn-W deposits: Possible economic significance and genetic implications[J]. *Ore Geol Rev*, 2006, 28(1): 103–122.
- [47] 郝家璋. 某区黑钨矿中锰、铁、铌、钽和钨分布的初步规律[J]. *中国地质*, 1964 (12): 16–25.
Hao Jia-zhang. Distribution of manganese, iron, niobium, tantalum and scandium in wolframite from an area[J]. *Geol China*, 1964 (12): 16–25 (in Chinese).
- [48] Ivanova G F, Maximyuk I E, Bakhteev R K, Viktorova M E, Abdrakhmanova I F. Correlation bonds of tantalum, niobium, scandium, yttrium, and ytterbium in wolframites and their geochemical significance[J]. *Geokhimiya*, 1981 (8): 1123–1135.
- [49] 牛贺才, 马东升. 湘西江南型金矿床流体包裹体的研究[J]. *矿物学报*, 1991, 11(4): 386–394.
Niu He-cai, Ma Dong-sheng. Fluid inclusions studies of Jiangnan type gold deposits in western Hunan Province[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1991, 11(4): 386–394 (in Chinese with English abstract).
- [50] Yang S, Blum N. A fossil hydrothermal system or a source-bed in the Madiyi Formation near the Xiangxi Au-Sb-W deposit, NW Hunan, PR China?[J]. *Chem Geol*, 1999, 155(1): 151–169.
- [51] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119(2/3): 213–223.