

福建行洛坑钨矿床黑钨矿 LA-ICP-MS U-Pb 年龄 和微量元素地球化学特征

张清清^{1,2}, 高剑峰^{1*}, 唐燕文¹, 闵康^{1,2}

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, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 为精确厘定福建行洛坑钨矿床成矿时代和揭示其成矿流体演化特征, 利用 LA-ICP-MS 对矿床中的浸染状石英细脉和大脉中的黑钨矿进行了 U-Pb 年代学和微量元素地球化学研究。结果表明, 石英细脉和大脉中黑钨矿的原位 U-Pb 年龄分别为 (151.3±5.8) Ma 和 (150.5±8.1) Ma。钨成矿时代与南岭地区钨矿化幕次相吻合, 表明华南晚侏罗世大规模钨成矿作用可能从南岭地区向东延伸至武夷山成矿带。细脉黑钨矿较大脉黑钨矿具有更低的 δEu 值, 但 Nb、Ta 含量更高, 暗示早期的浸染状石英细脉形成于相对还原环境, 晚期可能由于大气降水的增加使氧逸度升高。此外, 黑钨矿 Y/Ho、Zr/Hf 值的非 CHARAC 行为及其稀土模式四分组效应暗示钨成矿过程中氟对钨等元素的迁移、富集起着重要作用。黑钨矿稀土总量和稀土配分曲线与南岭地区石英脉型钨矿相似, 均为重稀土富集型。研究表明行洛坑钨矿属于石英脉型钨矿而非以往认为的斑岩型钨矿。

关键词: 行洛坑钨矿床; 黑钨矿; U-Pb 定年; 武夷山成矿带; 地球化学

中图分类号: P595; P618.67 文章编号: 1007-2802(2020)06-1278-14 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.067

In-situ LA-ICP-MS U-Pb Dating and Trace Element Analyses of Wolframites from the Xingluokeng Tungsten Deposit in Fujian Province, China

ZHANG Qing-qing^{1,2}, GAO Jian-feng^{1*}, TANG Yan-wen¹, MIN Kang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In situ LA-ICP-MS U-Pb dating and trace element analyses of the wolframites disseminated in quartz veinlets and coarse quartz veins of ores in the Xingluokeng tungsten deposit in Fujian were carried out. The U-Pb dating results show the ages of wolframite samples from quartz veinlets and coarse veins are (151.3±5.8) Ma and (150.5±8.1) Ma, respectively. The timing of tungsten mineralization of the deposit is coincided with the episodes of tungsten mineralization in the Nanling area, indicating that the large-scale tungsten mineralization at late Jurassic in South China could be eastward extended from the Nanling area to the Wuyishan metallogenic belt. Wolframites from quartz veinlets have higher Nb and Ta concentrations, and lower δEu values than those from coarse quartz veins of ores, suggesting that the early stage quartz veinlets with disseminated wolframites were formed under the relatively reductive condition, whereas the late stage mineralization could be formed in a relatively oxidized ore-forming fluid due to the increase of oxygen fugacity which could be attributed to the addition of meteoric water. In addition, the non-CHARAC features of Y/Ho and Zr/Hf ratios and unusual tetrad effect of REE patterns of the wolframites suggest that the F may have played an important role in the migration and enrichment of tungsten. The REE contents and HREE-enriched characteristic patterns of wolframites are similar to those of wolframites in the quartz vein-type tungsten deposits in the Nanling area, indicating that the Xingluokeng deposit belongs to the vein-type tungsten deposit rather than the previously believed porphyry tungsten deposit.

Key words: Xingluokeng tungsten deposit; wolframite; U-Pb dating; Wuyishan metallogenic belt; geochemistry

收稿编号: 2020-081 2020-06-11 收到 2020-07-20 改回

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600207)

第一作者简介: 张清清(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: zhangqingqing@mail.gyig.ac.cn.

* 通信作者简介: 高剑峰(1977-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 矿床地球化学、无机质谱分析. E-mail: gaojianfeng@vip.gyig.ac.cn.

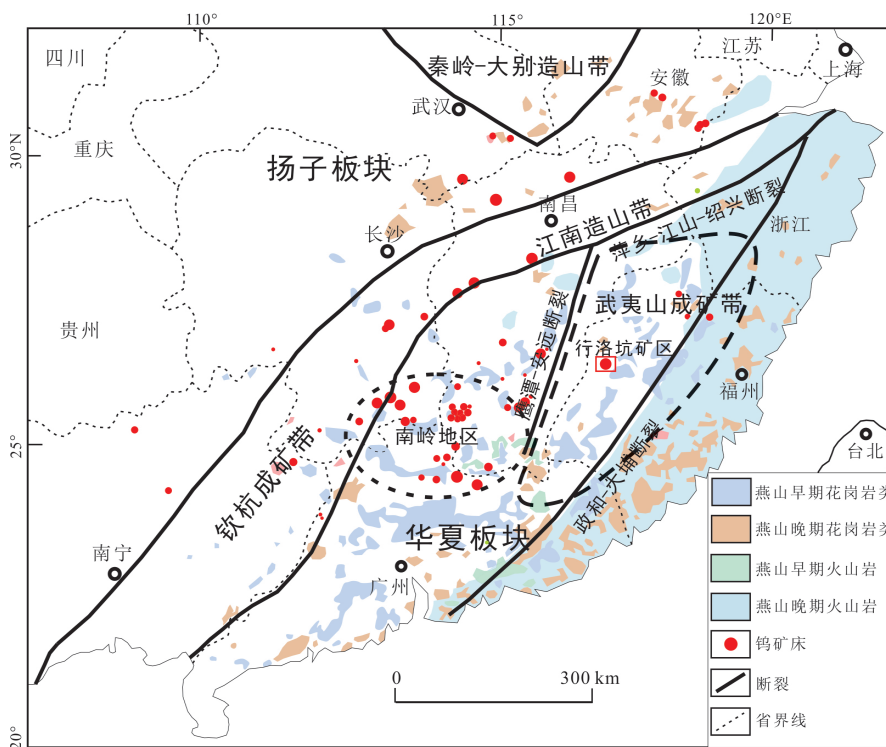
0 引言

华南是世界上钨资源最丰富的成矿区,约占世界钨总储量的45%(Zhao et al., 2017)。华南钨矿在时间和空间上分布极不均匀,矿化时代集中于中生代,区域上主要分布在南岭地区和江南造山带(图1)。南岭地区钨矿化以石英脉型和矽卡岩型为主,江南造山带以斑岩-矽卡岩型为主。这些钨矿与华南地区广泛分布的中生代岩浆活动密切相关,长期以来备受国内外学者关注。

大量年代学研究表明,华南中生代钨成矿主要分为3期:①晚三叠世(230~210 Ma),成矿规模小(Zhang et al., 2015; Zhao et al., 2017; 祝红丽等, 2020);②中侏罗世(170 Ma)到早白垩世(140 Ma),主要分布在南岭地区和江南造山带,是华南最主要的钨成矿时期(Mao et al., 2013; Li et al., 2016),钨成矿和相关花岗岩可能与太平洋板块的俯冲和后撤有关(毛建仁等, 2014; 祝红丽等, 2020);③晚白垩世(100~80 Ma),主要分布在华南南部,钨成矿被认为与新特提斯洋的俯冲后撤有关(Sun, 2016; Sun et al., 2018; Zhang et al., 2018a; 祝红丽等, 2020)。以往对华南钨矿的研究主要集中在南岭和江南造山带,近年来,随着南岭地区以东的武夷山

地区仑尾、上房和北坑等钨矿的发现,武夷山成矿带的钨成矿作用逐渐受到关注。

福建行洛坑钨矿是武夷山成矿带上最大的钨矿床,其WO₃资源量达30万t(福建清流行洛坑钨矿储量报告, 1966)。其矿化特征独特,发育细脉浸染型矿化和石英大脉型矿化,含钨矿物主要为黑钨矿和白钨矿,两者储量相当。矿床自1958年发现以来,已有许多学者对其开展了地球化学方面的研究(张家元, 1983; 满发胜, 1985; 张玉学和刘义茂, 1993),但对其成矿流体特征和演化没有比较清晰的认识,有关钨成矿的时间也一直未得到精确限定,矿床成因尚存争议。蔡元来(1984)将行洛坑钨矿划归为岩浆期后高-中温热液充填(交代)矿床,而更多学者则认为该矿床属于典型的斑岩型矿床(张家菁等, 2008; Zhao et al., 2017)。鉴于此,本文以矿区含钨矿物黑钨矿为切入点,在野外地质调查的基础上,对细脉浸染型矿化和石英大脉中的黑钨矿开展系统的矿相学、原位微区U-Pb定年和微量元素组成分析,厘定成矿年龄以及成矿流体特征和演化,进而揭示矿床成因,这对提高武夷山成矿带钨成矿成因的认识以及完善华南地区钨成矿系统理论具有重要的理论和实际意义。



据 Zhao 等(2017) 修改

图1 武夷山成矿带大地构造位置图

1 区域地质背景

武夷山成矿带是环太平洋活动大陆边缘的重要构造-岩浆成矿区带之一,位于华夏板块之上(图1),总体呈北东-南西向,面积约 $1.27 \times 10^5 \text{ km}^2$,北以萍乡-江山-绍兴断裂为界与江南古陆南缘相邻,西以鹰潭-定南断裂为界与南岭成矿带相邻(丁建华等,2016)。行洛坑钨矿就位于武夷成矿带中部、政和-大埔断裂带西侧。

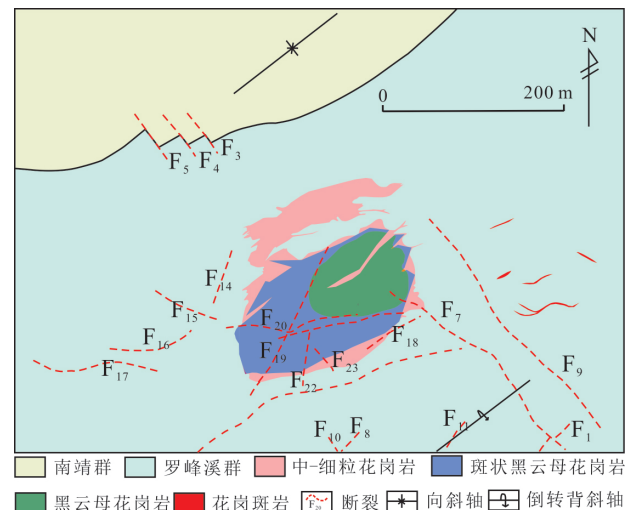
武夷山成矿带内出露中-晚元古代弧后盆地亚相的一套变质岩组合基底,主要经历了两次陆内造山运动,南华纪-志留纪的第一次陆内造山形成了陆内裂谷,由于沉降而沉积了较厚的半深海相复理石建造。晚志留世-早泥盆世,受东南沿海地块的碰撞挤压影响,该区经历了短暂的隆升剥蚀作用。晚泥盆世-中三叠世的第二次陆内造山使该区处于拗陷的边缘海海湾环境,形成了晚泥盆世-早石炭世粗碎屑岩、晚石炭世-中二叠世早期硅砂泥质碳酸盐岩、中二叠世中期-晚二叠世含煤碎屑岩、早三叠世硅砂泥质碳酸盐岩及中三叠世红色砂泥岩。印支运动后,该区经历了燕山期和喜马拉雅期强烈复杂的陆内构造与板块构造等不同性质构造的复合叠加再造,火山岩及侵入岩广泛发育。

武夷山成矿带内矿产丰富、矿化类型多样且具有多期成矿作用特点,主要为Cu、Au,次为W、Sn、Mo、Ag、Pb、Zn等。成矿作用集中在中生代(丁建华等,2016),可分为4期:①古元古代陆缘沉积变质作用形成的Cu、Pb、Zn、Ag、Fe、石墨、硫铁矿矿床;②新元古代与海相火山作用有关的铜铅锌多金属矿;③晚古生代-早中生代沉积型煤矿;④中生代燕山期与岩浆作用有关的矿床,如建瓯上房钨矿(陈润生等,2013)、宁化行洛坑钨矿(张家菁等,2008)、上杭萝卜岭斑岩铜钼矿(谢承涛和周美进,1994)和上杭紫金山铜金矿(姚金炎和彭振安,1992)。

2 矿床地质特征

行洛坑钨矿床出露地层主要为震旦-志留系罗峰溪群及中泥盆-下石炭统南靖群,两者呈不整合接触。罗峰溪群为一套三层结构的变质砂岩,是主要的赋矿地层。矿区构造主要是一个轴向北东东的倒转背斜(轴面倾向南东,倾角 $43^\circ \sim 62^\circ$),以及与轴向一致走向的断层和北西向的斜交断层。此外,成矿期还产生了以北东东为主、北西向和南北向为次的裂隙,以及成矿后发育北东向的左行断

层及北西向的右行断层。矿区内侵入岩主要是燕山期花岗岩,侵位于罗峰溪群倒转背斜北翼。岩体出露面积 0.128 km^2 ,平面上呈椭圆形轴向北东东展布,剖面上呈圆筒状倾向南东。岩体由内向外依次为黑云母花岗岩、斑状黑云母花岗岩和中-细粒花岗岩,向下均渐变为黑云母花岗岩,应为多阶段侵入的复式岩体(图2)。花岗岩侵位后,在岩体中有细晶岩脉、花岗斑岩脉及安山玢岩脉的插入,在变质砂岩及后期断层中有辉绿岩脉及玄武岩脉的活动。



据中化地质矿山总局福建地质勘察院(2018)修改

图2 行洛坑钨矿床地质简图

Fig.2 Geological sketch map of the Xingluokeng tungsten deposit

行洛坑花岗岩及变质砂岩中穿插有众多浸染状石英细脉和大脉,前者为 $0.01 \sim 0.5 \text{ cm}$ 宽的细网脉产于矿体东北侧的黑云母花岗岩内,少数产于斑状黑云母花岗岩、中-细粒花岗岩及变质砂岩中。矿石矿物主要为辉钼矿、白钨矿和黑钨矿,少量黄铁矿、黄铜矿,脉石矿物主要为石英、绿柱石、萤石、云母。岩体钾长石化、云英岩化、绿泥石化强烈,常见各种蚀变叠加。石英大脉主要产于斑状黑云母花岗岩和变质砂岩中,脉宽 $3 \sim 15 \text{ cm}$ 。矿石矿物主要为黑钨矿、白钨矿,次为黄铜矿、黄铁矿。脉石矿物主要有石英、方解石、萤石、云母、绿柱石。脉体自斑状黑云母花岗岩延伸到变质砂岩中,蚀变特征和矿物组合发生显著变化,斑状黑云母花岗岩主要发育绿泥石化、绿帘石化,局部见钾长石化。变质砂岩中蚀变不明显,普遍发育 $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}$ 云母边。变质砂岩中石英脉中黄铜矿和黄铁矿数量明显减少。

3 样品特征及分析方法

3.1 样品特征

样品 XLKS-12 采自 708 平台的黑云母花岗岩中浸染状石英细脉, 脉宽约 0.4 cm。样品中矿石矿物主要为白钨矿和黑钨矿及少量黄铁矿、黄铜矿, 脉石矿物主要为石英、绿柱石、萤石。细脉两侧钾长石化和绿泥石化强烈(图 3a)。白钨矿呈浸染状分布于石英细脉及两侧蚀变带中(图 3b), 黑钨矿呈细粒状、板状与白钨矿共生(图 3c), 镜下可见白钨矿在黑钨矿周围呈环带生长(图 3d)。

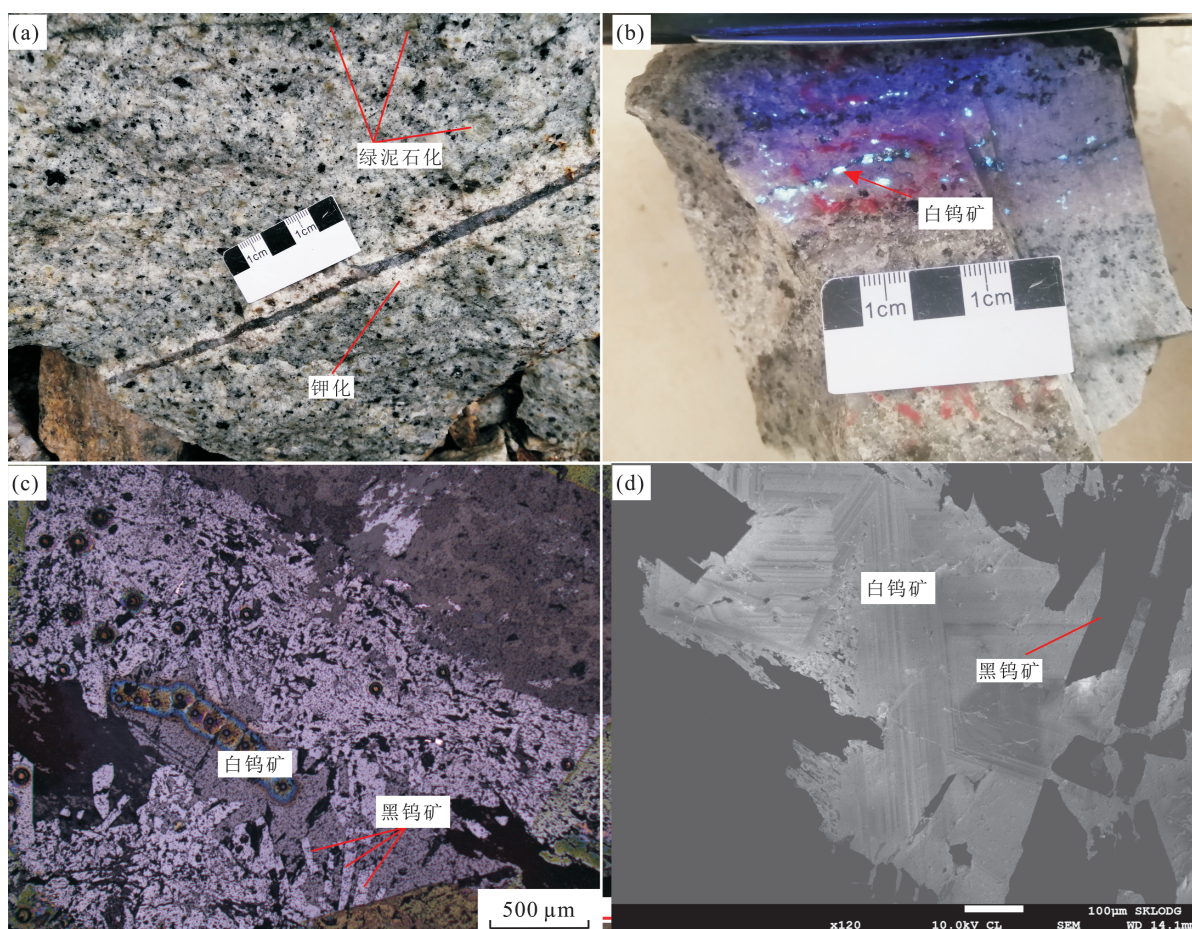
样品 XLKS-70A 采自矿体西北侧的罗峰溪群变质砂岩中含钨石英大脉, 脉体走向 88°、倾向南东 69°、标高 732 m, 脉宽约 10 cm(图 4a)。样品中矿石矿物主要有黑钨矿和白钨矿, 辉钼矿少见, 脉石矿物为石英、云母、萤石及碳酸盐矿物。黑钨矿主要呈板状分布于脉壁及脉中部, 粒径 1~7 cm, 与棕色白钨矿共生(图 4b、4c), 黑钨矿在背散射图片下显

示均一特征(图 4d)。

3.2 分析方法

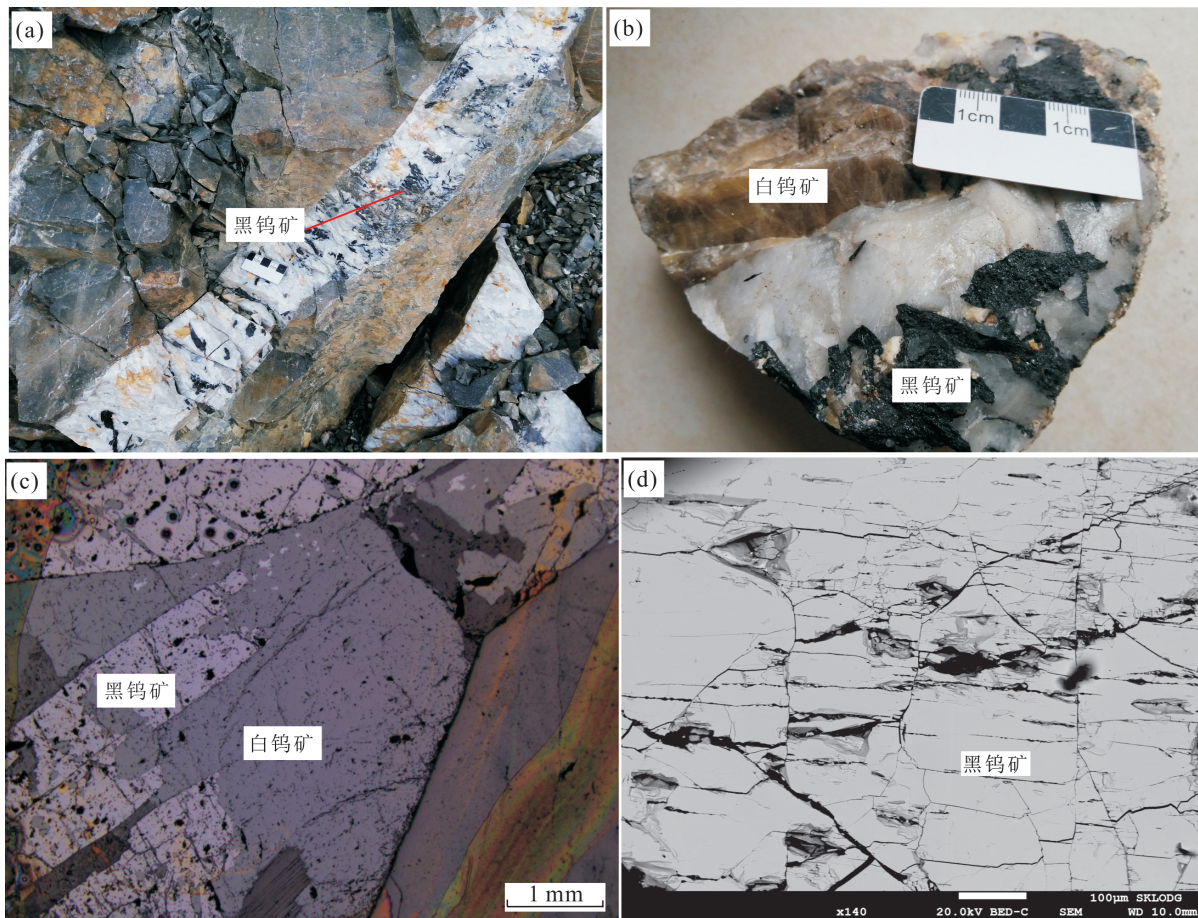
所有分析测试均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。原位 U-Pb 同位素分析采用 GeoLasPro 193 nm ArF 激光剥蚀系统和 Agilent 7900 ICP-MS, 脉冲频率 5 Hz, 激光束斑 44 μm, 激光能量密度 5 J/cm², 分析点背景信号和样品剥蚀信号分别为 20 s 和 40 s。测试同位素包括: ²⁰²Hg、²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb、²³²Th 和 ²³⁸U。采用 NIST612 或 NIST614 和 MTM 分别校正样品的 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 和 ²³⁸U/²⁰⁶Pb 值, 同位素比值及年龄误差均为 1σ。利用 Isoplot 软件获得 Tera-Wasserburg 图下交点年龄(Ludwig, 2012), 同时尽量使 MSWD < 3。分析过程采用内蒙沙麦钨矿作为质量监控样, 获得的年龄 ~ 140 Ma, 表明测试数据可靠。仪器详细参数和具体方法参见 Tang 等(2020)。

黑钨矿原位微量元素的测定用美国安捷伦公司生产的 Agilent 7700X 型 ICP-MS RESOLUTION S-



(a) 细脉两侧发育钾化和绿泥石化; (b) 白钨矿呈浸染状分布于石英细脉及蚀变带中(荧光灯下);
(c) 白钨矿与细小板状黑钨矿共生; (d) 白钨矿在黑钨矿周围呈环带生长

图 3 行洛坑钨矿浸染状细脉矿石岩相学显微照片



(a) 变质砂岩中的石英大脉; (b) 石英大脉中板状黑钨矿与团块状的棕色白钨矿共生;
(c) 黑钨矿呈板状与白钨矿共生; (d) 黑钨矿在背散射图片下显示均一特征

图 4 行洛坑钨矿石英大脉岩相学显微照片

Fig.4 Photos and micrographs of coarse quartz vein-type ores from the Xingluokeng tungsten deposit

155 型 193 nm 准分子激光剥蚀系统。测试条件为: 脉冲频率 6 Hz, 激光束斑 60 μm , 激光能量密度 4.5 J/cm^2 。测试点均避开显微包裹体和次生区带影响, 测试点剥蚀前进行 1~2 s 预剥蚀以去除表面污染, 测试包括 20 s 背景信号和 50 s 样品剥蚀信号。数据离线处理采用软件 ICPMSDataCal 11.5 完成 (Liu et al., 2010)。采用 NIST610 和 NIST612 为外标, W 为内标 ($W = 60.78\%$) 进行数据校正 (张玉学和刘义茂, 1993)。

4 结果

4.1 黑钨矿 U-Pb 定年

样品 XLKS-12 和 XLKS-70A 中的黑钨矿 U-Pb 同位素测点均避开了包裹体和显微裂隙的影响, 剥蚀信号曲线平坦 (图 5), 背散射照片显示均一特征。分析测试数据列于表 1。

样品 XLKS-12 中黑钨矿的 20 个有效测点 U 含量均较高 ($0.82 \times 10^{-6} \sim 9.85 \times 10^{-6}$, 平均 $3.55 \times$

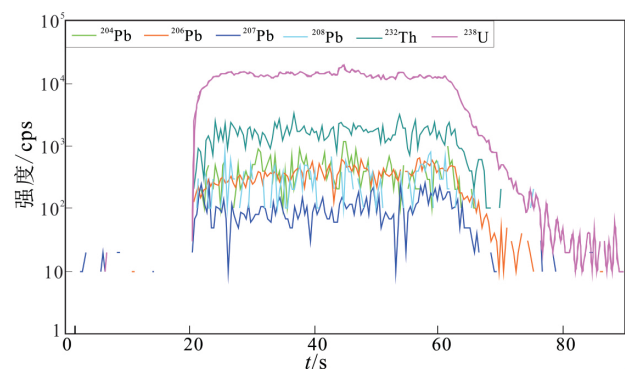


图 5 黑钨矿 U-Th-Pb 同位素 LA-ICP-MS 光谱信号图

Fig.5 Representative single spot LA-ICP-MS spectra of U-Th-Pb isotopes in wolframite

10^{-6}), 在图 6a 中截距 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 (151.3 ± 5.8) Ma (MSWD = 1.7)。XLKS-70A 中黑钨矿 18 个有效测点 U 含量均较低 ($0.84 \times 10^{-6} \sim 1.88 \times 10^{-6}$, 平均 1.35×10^{-6}), 在图 6b 中截距 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 (150.5 ± 8.1) Ma (MSWD = 1.3)。

表 1 黑钨矿 U-Pb 同位素分析结果
Table 1 U-Pb isotopic analytical results of wolframite

样品 编号	含量/($\times 10^{-6}$)				同位素比值及误差				年龄及误差/Ma				谐 和 度									
	Pb	Th	U	普通 Pb	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	ρ	$\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$								
XLK-12-1	0.17	0.06	3.85	2.00	0.175 89	0.027 89	0.461 23	0.000 99	0.175 9	15.853 9	0.224 9	38.045 4	4.634 4	2 651.55	266.82	385.11	66.04	135.81	6.23	4%		
XLK-12-2	0.74	0.13	4.99	2.96	0.530 86	0.040 54	3.072 42	0.042 55	0.001 80	0.530 9	7.636 9	19.034 3	4.237 9	4 362.09	107.22	1 425.84	140.17	268.65	11.15	-37%		
XLK-12-4	0.18	0.25	1.77	2.46	0.403 00	0.061 56	1.491 67	0.290 63	0.002 08	0.403 0	15.275 4	0.321 2	24.325 0	6.257 7	3 954.02	231.48	927.00	118.44	211.16	13.00	-26%	
XLK-12-5	0.11	0.03	1.33	1.96	0.347 97	0.062 31	1.179 38	0.230 21	0.001 41	0.348 0	17.906	0.276 2	30.955 5	5.390 5	3 732.41	276.24	791.03	107.26	166.51	8.86	-31%	
XLK-12-9	0.20	0.03	6.07	2.04	0.078 58	0.016 14	0.177 72	0.037 09	0.000 84	0.078 6	20.541 1	0.196 6	39.326 1	4.1023	1 205.56	410.19	166.10	31.98	131.43	5.34	76%	
XLK-12-10	0.08	0.03	1.35	1.77	0.197 95	0.037 00	0.554 90	0.119 77	0.002 32	0.197 9	18.690 1	0.307 9	36.287 1	6.645 0	2 845.98	309.57	448.20	78.21	142.31	9.35	-4%	
XLK-12-11	0.19	0.02	4.77	1.92	0.15779	0.020 07	0.424 83	0.083 23	0.020 55	0.000 88	0.157 8	12.719 4	0.218 0	39.411 3	4.270 4	2 470.05	217.75	359.50	59.32	131.15	5.54	6%
XLK-12-12	0.10	0.02	1.56	1.90	0.19937	0.039 08	0.493 00	0.108 30	0.024 98	0.001 55	0.199 4	19.602 7	0.281 6	32.431 3	6.186 1	2 857.71	324.69	406.95	73.66	159.03	9.72	12%
XLK-12-13	0.18	0.14	3.57	2.18	0.199 94	0.026 22	0.589 38	0.116 87	0.023 82	0.001 31	0.199 9	13.116 2	0.277 7	34.005 8	5.507 4	2 862.03	214.97	470.47	74.66	151.75	8.26	-3%
XLK-12-14	0.28	0.16	8.18	2.19	0.120 34	0.010 71	0.321 48	0.060 15	0.019 46	0.000 61	0.120 3	8.901 9	0.168 7	41.622 4	3.156 6	2 066.67	160.34	283.04	46.22	124.25	3.88	22%
XLK-12-16	0.18	0.07	3.56	1.83	0.193 77	0.046 60	0.459 46	0.123 58	0.023 17	0.001 09	0.193 8	24.046 7	0.174 2	34.952 9	4.686 5	2 810.80	403.39	383.88	85.98	147.68	6.84	11%
XLK-12-18	0.06	0.01	1.04	1.61	0.147 03	0.031 09	0.573 00	0.125 38	0.023 81	0.001 54	0.147 0	21.143 7	0.296 0	34.025 7	6.476 0	2 349.70	364.04	459.95	80.94	151.66	9.71	-1%
XLK-12-19	0.06	0	0.82	1.85	0.149 66	0.036 92	0.758 20	0.316 88	0.021 39	0.002 01	0.149 7	24.671 0	0.225 1	37.870 8	9.406 0	2 379.94	432.41	572.97	183.00	136.43	12.70	-24%
XLK-12-20	0.11	0.04	2.03	2.12	0.179 37	0.029 10	0.521 75	0.105 54	0.021 88	0.001 27	0.179 4	16.221 6	0.287 9	37.021 0	5.824 1	2 684.26	272.38	426.32	70.42	139.52	8.04	-2%
XLK-12-21	0.11	0.01	2.75	1.51	0.098 57	0.017 38	0.267 33	0.052 43	0.022 98	0.001	0.098 6	17.636 1	0.222 2	35.251 2	4.357 4	1 639.19	333.03	240.56	42.01	146.45	6.31	51%
XLK-12-22	0.11	0.01	2.20	1.61	0.131 72	0.026 67	0.312 12	0.062 96	0.025 09	0.001 39	0.131 7	20.246 8	0.275 4	32.284 6	5.555 0	2 161.11	354.78	275.82	48.72	159.74	8.77	46%
XLK-12-23	0.16	0.16	3.41	1.89	0.126 93	0.017 36	0.358 75	0.074 53	0.023 88	0.000 98	0.126 9	13.678 3	0.197 2	33.916 1	4.097 3	2 095.37	242.90	311.28	55.69	152.15	6.16	31%
XLK-12-24	0.23	0.06	6.80	1.76	0.095 12	0.010 30	0.261 57	0.050 07	0.019 84	0.000 62	0.095 1	10.826 3	0.163 8	40.821 8	3.136 3	1 572.53	205.40	235.93	40.3	126.66	3.93	39%
XLK-12-25	0.36	0.31	9.85	1.83	0.193 27	0.022 45	0.608 15	0.127 11	0.023 16	0.000 99	0.193 3	11.617 7	0.205 1	34.974 6	4.286 3	2 807.10	192.13	482.39	80.26	147.59	6.25	-7%

续表1

样品 编号	含量/($\times 10^{-6}$)				同位素比值及误差				年龄及误差/Ma				谱 和 度									
	Pb	Th	U	普通 Pb	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$								
				$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$		$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$								
XLK-70A-1	0.07	0.03	1.08	1.57	0.193 63	0.042 26	0.502 21	0.135 07	0.023 6	0.001 56	0.193 6	21.827 7	0.245 9	34.322 6	6.613 7	2 809.57	364.51	413.20	91.30	150.37	9.83	6%
XLK-70A-2	0.09	0.02	1.04	3.04	0.204 32	0.075 07	1.253 04	0.389 76	0.021 83	0.002 33	0.204 3	36.739 8	0.342 5	37.100 3	10.653 9	2 897.23	633.49	824.77	175.65	139.23	14.67	-43%
XLK-70A-3	0.13	0.02	1.62	3.96	0.178 42	0.047 41	0.840 10	0.212 47	0.021 10	0.001 89	0.178 4	26.570 6	0.354 0	38.397 6	8.952 3	2 675.62	454.32	619.20	117.25	134.57	11.92	-29%
XLK-70A-4	0.09	0.03	1.67	3.56	0.077 83	0.031 42	0.208 81	0.078 43	0.018 38	0.001 54	0.077 8	40.366 0	0.223 3	44.078 2	8.388 6	1 187.04	877.58	192.55	65.88	117.39	9.76	51%
XLK-70A-6	0.11	0.03	1.06	3.89	0.167 25	0.047 91	1.001 27	0.235 41	0.025 42	0.002 91	0.167 3	28.644 4	0.486 4	31.869 7	11.435 0	2 567.59	497.07	704.46	119.44	161.79	18.27	-26%
XLK-70A-7	0.10	0.01	1.38	3.65	0.121 01	0.037 39	0.509 91	0.110 32	0.022 53	0.002 09	0.121 0	30.901 1	0.429 8	35.958 0	9.299 3	2 010.80	574.54	418.39	74.19	143.6	13.21	2%
XLK-70A-8	0.10	0.02	1.47	3.40	0.232 84	0.056 72	0.650 47	0.168 83	0.020 48	0.001 61	0.232 8	24.362 0	0.303 4	39.558 9	7.874 0	3 107.10	398.46	508.77	103.87	130.66	10.19	-19%
XLK-70A-9	0.13	0.15	1.59	3.34	0.184 69	0.041 30	0.770 46	0.161 42	0.024 97	0.002 18	0.184 7	22.359 2	0.417 5	32.438 9	8.747 3	2 732.42	377.01	580.03	92.58	158.99	13.74	-14%
XLK-70A-10	0.12	0.02	1.34	3.29	0.187 49	0.042 70	1.133 89	0.272 12	0.020 27	0.002 07	0.187 5	22.772 6	0.424 5	39.959 7	10.188 1	2 757.10	388.42	769.61	129.49	129.36	13.05	-43%
XLK-70A-13	0.08	0.02	1.11	3.01	0.155 21	0.055 39	0.549 20	0.196 02	0.018 51	0.002 44	0.155 2	35.689 8	0.369 7	43.765 8	13.193 6	2 442.28	642.29	444.48	128.48	118.22	15.46	-16%
XLK-70A-15	0.10	0.02	1.51	3.13	0.116 52	0.029 21	0.498 99	0.150 56	0.024 35	0.001 98	0.116 5	25.068 1	0.269 0	33.260 5	8.115 6	1 943.53	462.35	411.02	101.99	155.11	12.44	9%
XLK-70A-17	0.12	0.14	1.49	3.12	0.222 79	0.064 38	0.714 46	0.188 62	0.028 62	0.002 14	0.222 8	28.897 3	0.283 6	28.304 6	7.486 2	3 036.73	481.33	547.39	111.71	181.89	13.43	-1%
XLK-70A-19	0.11	0.02	1.53	2.49	0.204 67	0.041 45	0.724 09	0.150 46	0.020 24	0.001 64	0.204 7	20.254 6	0.390 1	40.017 2	8.106 9	2 901.85	333.80	553.08	88.61	129.18	10.37	-25%
XLK-70A-21	0.07	0.01	0.84	2.42	0.057 61	0.028 99	0.614 94	0.265 53	0.020 55	0.002 34	0.057 6	50.315 6	0.264 0	39.415 1	11.397 9	564.85	829.60	486.67	166.95	131.13	14.80	-16%
XLK-70A-22	0.10	0.03	0.85	3.28	0.192 09	0.052 94	1.314 75	0.319 43	0.026 78	0.002 72	0.192 1	27.561 9	0.417 7	30.242 7	10.149 8	2 798.15	466.67	852.21	140.12	170.38	17.07	-34%
XLK-70A-23	0.14	0.89	1.88	3.53	0.228 89	0.051 42	0.787 93	0.159 67	0.019 54	0.001 94	0.228 9	22.464 3	0.489 4	41.456 0	9.917 3	3 079.94	366.67	590.00	90.68	124.74	12.25	-31%
XLK-70A-24	0.08	0.04	0.85	3.31	0.068 31	0.029 40	0.665 22	0.260 98	0.021 49	0.003 14	0.068 3	43.036 6	0.372 1	37.695 3	14.599 4	924.07	709.26	517.80	159.13	137.05	19.80	-17%
XLK-70A-29	0.11	0.03	1.67	3.90	0.051 71	0.019 99	0.254 26	0.049 55	0.021 76	0.002 22	0.051 7	38.662 4	0.523 0	37.221 7	10.192 3	324.13	709.21	230.03	40.12	138.78	13.99	50%
XLK-70A-30	0.10	0.03	1.45	3.15	0.118 40	0.036 27	0.760 07	0.176 76	0.018 75	0.001 82	0.118 4	30.633 9	0.416 8	43.198 7	9.692 2	1 971.92	571.91	574.05	101.97	119.75	11.50	-31%

注:rho 为误差相关系数。

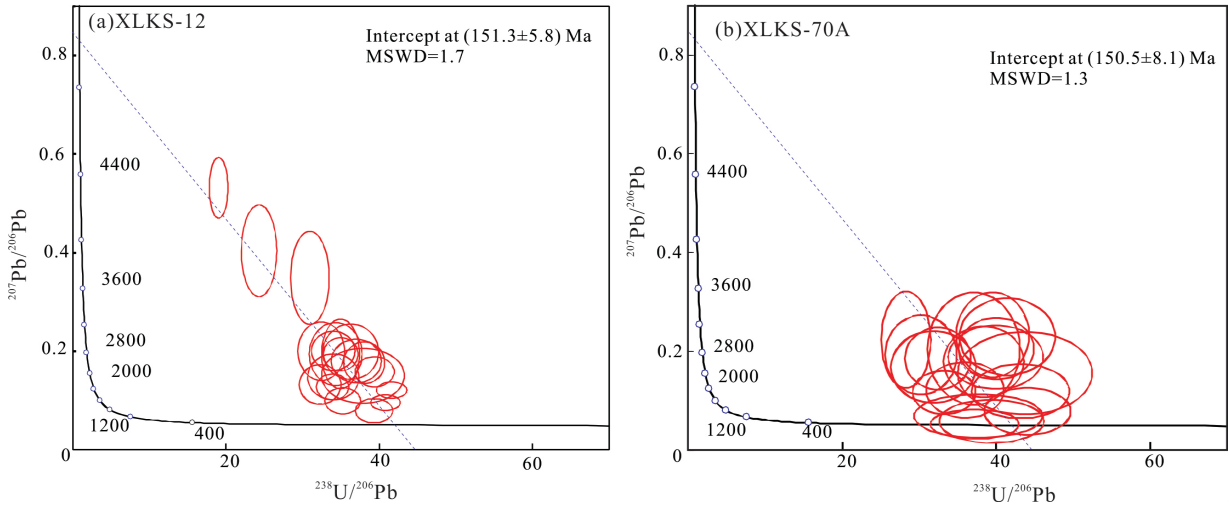


图6 行洛坑黑钨矿样品的 U-Pb Tera-Wasserburg 年龄图解

Fig.6 Tera-Wasserburg plots of the lower intercepting U-Pb ages of wolframite samples from the Xingluokeng tungsten deposit

4.2 黑钨矿微量元素

黑钨矿原位微量元素分析有效测定了 XLKS-12 中 29 个测点和 XLKS-70A 中 17 个测点,测点剥蚀信号曲线平坦光滑(图 7) 结果见表 2。

两个黑钨矿样品的稀土元素配分模式均为重稀土富集型,但二者微量元素组成差异明显。XLKS-12 中黑钨矿相对 XLKS-70A 中黑钨矿具有更高的 ΣREE 和更低的 δEu 值(表 2)。XLKS-12 中黑钨矿具有强烈负 Eu 异常(δEu 为 0.06~0.66,平均为 0.22),而 XLKS-70A 中黑钨矿基本无 Eu 异常

(δEu 为 0.59~1.5,平均 0.99)。此外,XLKS-12 中黑钨矿(Nb 为 $330 \times 10^{-6} \sim 2780 \times 10^{-6}$,平均 1325×10^{-6} ;Ta 为 $8.4 \times 10^{-6} \sim 255 \times 10^{-6}$,平均 86×10^{-6})具有比 XLKS-70A(Nb 为 $87 \times 10^{-6} \sim 710 \times 10^{-6}$,平均 362×10^{-6} ;Ta 为 $0.71 \times 10^{-6} \sim 221 \times 10^{-6}$,平均 54×10^{-6})更高的 Nb、Ta 含量。

5 讨论

5.1 钨成矿年龄及其地质意义

样品 XLKS-12 和 XLKS-70A 中黑钨矿在图 6 中

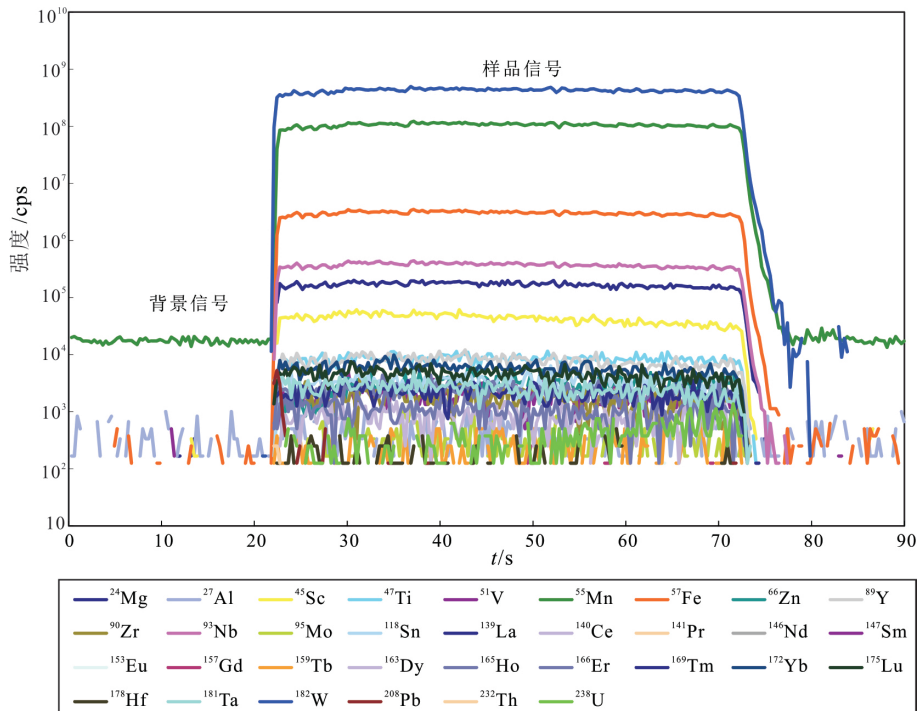


图7 黑钨矿微量元素 LA-ICP-MS 光谱信号图

表 2 行洛坑钨矿床黑钨矿微量元素含量
Table 2 Compositions of trace elements of wolframite from Xingluokeng tungstan deposit

($\times 10^{-6}$)

Mg	Al	Sc	Ti	V	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	Σ RREE	δ Fu	Zr/Hf	Y/Ho	TE1-3
209	0.41	44.75	39.57	3.73	52.05	63.62	8.54	875	64.48	6.24	0.06	0.14	0.02	0.31	0.79	0.07	3.11	1.10	17.21	3.99	22.39	3.78	50.67	6.40	0.38	29.61	19.76	0.11	1.97	110	0.13	14.83	15.95	0.89
280	0.70	31.47	45.87	4.15	67.65	70.64	7.94	567	36.21	1.78	0.17	0.38	0.06	0.56	0.96	0.07	3.88	1.30	20.28	4.37	22.47	3.32	39.98	4.54	0.49	15.95	0.17	0.15	2.06	102	0.10	16.11	16.16	0.97
296	4.85	50.26	201.00	7.31	475.00	245.00	12.19	739	40.12	6.28	0.09	0.38	0.10	1.89	4.51	0.21	17.80	5.40	74.11	14.94	70.05	9.37	101.00	10.65	0.57	13.69	0.62	0.21	10.62	310	0.06	21.22	16.40	0.93
323	2.16	61.57	312.00	10.31	80.12	396.00	17.23	1085	44.41	9.42	0.03	0.35	0.16	2.59	6.24	0.28	25.30	7.74	105.00	21.28	97.51	12.92	141.00	14.61	0.70	20.17	0.06	0.10	14.82	435	0.06	24.49	18.63	1.26
272	7.24	28.05	33.95	3.81	76.06	82.19	2.93	330	37.94	3.55	0.11	0.24	0.04	0.47	0.95	0.06	3.76	1.23	18.81	4.32	22.74	3.53	43.57	4.83	0.15	9.56	0.22	0.18	1.40	105	0.09	19.39	19.03	0.88
106	4.30	38.34	32.68	1.36	70.44	34.57	6.90	1264	7.43	19.61	0.07	0.17	0.03	0.19	0.38	0.14	1.79	0.59	9.55	2.34	14.47	2.60	36.92	4.88	0.25	72.72	0.26	0.40	2.73	74.13	0.44	28.06	14.77	1.04
181	1.33	61.14	113.00	4.93	58.90	124.00	11.45	1386	14.02	15.31	0.04	0.17	0.05	0.84	1.96	0.15	8.22	2.70	39.70	8.59	44.49	6.58	79.33	9.19	0.49	51.70	0.27	0.16	5.06	202	0.10	23.55	14.40	0.95
177	0.41	63.52	34.80	2.09	94.41	34.31	8.33	1611	3.11	20.53	0.00	0.01	0.00	0.09	0.39	0.10	1.62	0.64	10.60	2.67	16.93	3.31	50.29	6.94	0.31	132.30	0.02	0.03	1.53	93.59	0.32	27.02	12.85	0.81
133	0.46	68.82	34.11	1.84	72.82	38.59	11.32	1953	2.28	24.22	0.01	0.02	0.00	0.07	0.44	0.17	1.65	0.73	12.79	3.08	20.09	4.01	60.47	8.11	0.48	153.92	0.03	0.08	2.97	112	0.53	23.49	12.51	0.92
166	1.81	39.79	23.13	3.55	72.77	91.62	6.63	784	31.70	8.77	0.03	0.09	0.02	0.29	0.92	0.16	4.24	1.62	25.48	5.84	30.75	4.80	59.78	7.11	0.30	39.75	19.05	0.12	1.50	141	0.19	22.31	15.70	0.93
64	0.62	51.23	26.33	0.93	76.91	30.30	8.65	1745	2.28	25.43	0.07	0.16	0.02	0.16	0.38	0.16	1.22	0.55	9.76	2.48	16.16	3.33	52.47	7.27	0.31	120.45	0.20	0.33	2.64	94.17	0.66	27.69	12.24	1.05
149	03.62	53.71	55.98	2.89	74.85	73.32	11.50	1331	15.15	14.38	0.21	0.48	0.06	0.54	0.90	0.14	4.28	1.43	22.36	5.22	29.51	4.82	63.66	8.00	0.60	72.15	0.37	0.54	4.27	142	0.18	19.12	14.06	0.98
299	4.56	68.27	222.00	8.95	83.11	294.00	18.12	1184	40.89	9.24	0.06	0.40	0.14	2.26	5.54	0.31	22.65	7.10	96.56	19.69	92.80	12.58	139.00	14.94	0.74	34.24	0.29	0.26	12.66	414	0.07	24.37	14.94	1.13
165	1.61	52.27	87.26	3.77	75.45	127.00	10.62	1500	18.49	16.25	0.06	0.21	0.07	1.03	2.31	0.19	8.94	2.93	41.19	8.69	43.91	6.69	82.96	9.92	0.45	83.10	0.17	0.29	5.48	209	0.11	23.63	14.66	0.94
80	2.76	68.26	40.45	1.18	66.46	42.73	10.50	1467	3.49	21.22	0.09	0.18	0.03	0.21	0.47	0.17	1.54	0.81	14.85	3.77	24.58	4.66	71.12	9.29	0.40	85.18	0.11	0.28	2.88	132	0.56	26.28	11.34	1.08
1930	7.55	81.24	76.25	3.81	75.28	82.47	15.25	1724	12.65	17.42	1.05	2.04	0.22	1.33	1.45	0.23	4.85	1.80	27.92	6.14	34.66	5.85	79.50	10.06	0.56	124.25	0.44	0.99	7.26	177	0.24	27.03	13.43	1.06
70	13.00	50.74	37.36	1.19	61.55	40.15	9.53	1463	4.69	18.74	0.16	0.37	0.05	0.31	0.63	0.20	2.12	0.81	13.47	3.30	20.40	3.82	56.48	7.59	0.43	109.87	0.20	0.48	3.89	110	0.47	22.22	12.18	1.07
52	0.38	47.15	37.72	1.20	62.45	31.29	14.37	2780	1.27	53.12	0.00	0.01	0.00	0.07	0.37	0.18	1.54	0.55	8.77	2.06	13.19	2.58	39.18	5.34	0.53	209.79	0.02	0.05	4.73	73.85	0.63	27.29	15.21	1.07
175	12.08	64.18	37.20	2.43	65.31	63.35	8.96	1382	11.06	17.21	0.35	0.78	0.09	0.60	0.79	0.15	2.87	1.14	18.16	4.35	26.03	4.82	68.01	9.00	0.42	110.53	0.19	0.50	3.35	137	0.27	21.36	14.55	1.07
194	5.77	57.37	24.31	3.56	64.38	92.30	8.73	1067	26.99	15.91	0.01	0.07	0.02	0.25	0.70	0.09	3.47	1.22	20.16	4.89	28.24	4.87	66.65	8.25	0.36	81.20	0.12	0.08	1.80	139	0.14	24.55	18.89	1.05
303	2.23	39.80	192.00	7.28	79.56	251.00	10.78	542	47.44	4.61	0.03	0.24	0.09	1.65	4.46	0.22	19.22	6.02	82.47	16.36	74.50	9.60	101.00	10.35	0.45	8.41	0.04	0.06	7.59	327	0.06	23.91	15.37	1.15
162	0.18	105.00	24.26	6.80	28.27	157.00	16.34	2465	3.52	19.13	0.01	0.04	0.01	0.13	0.77	0.09	5.12	2.30	41.96	10.64	64.14	11.19	153.00	20.19	0.77	255.29	0.35	0.08	2.28	310	0.10	21.29	14.78	1.00
282	1.87	99.62	25.17	6.74	58.97	198.00	11.01	2121	18.66	9.09	0.08	0.24	0.05	0.69	1.87	0.13	7.67	2.90	47.83	11.47	67.38	11.50	157.00	20.36	0.59	186.92	0.08	0.11	2.48	329	0.09	18.58	17.23	0.95
375	1.55	53.03	36.37	3.89	79.44	82.55	2.73	851	15.79	2.26	0.02	0.08	0.02	0.33	0.76	0.06	3.77	1.37	21.84	5.01	28.65	4.64	60.06	7.23	0.15	51.77	0.03	0.10	0.70	134	0.09	18.47	16.49	1.00

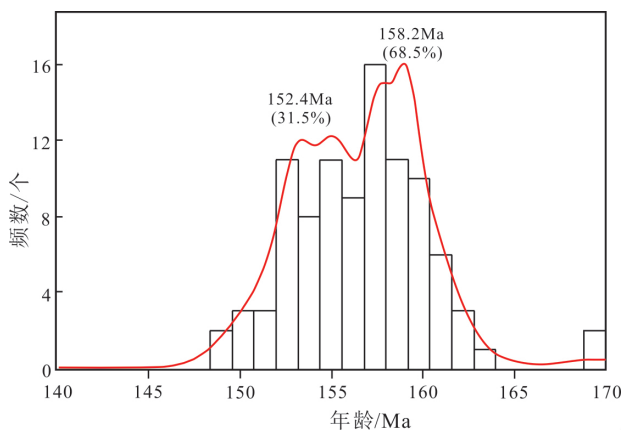
测试点: XJKS-12

续表2

377	0.95	74.89	24.60	4.54	80.69	94.90	2.44	1130	15.40	2.95	0.02	0.10	0.02	0.40	0.94	0.08	4.26	1.63	26.95	6.11	33.74	5.33	66.94	8.08	0.10	88.81	0.04	0.04	0.68	155	0.10	24.92	15.52	0.99
329	6.07	81.11	52.19	7.68	72.14	184.00	13.65	1748	48.28	10.05	0.09	0.28	0.08	0.90	2.26	0.19	10.27	3.62	55.55	12.34	66.72	10.54	138.00	17.22	0.67	128.41	0.06	0.12	3.99	318	0.10	20.31	14.93	1.01
231	0.79	42.20	54.74	4.91	50.16	122.00	8.95	1096	31.23	4.59	0.03	0.11	0.04	0.56	1.71	0.15	7.61	3.03	48.35	10.52	55.97	8.34	98.78	11.21	0.45	71.34	0.15	0.07	2.57	246	0.10	20.04	11.64	1.02
344	6.92	40.71	215.00	10.68	76.70	283.00	18.02	1351	60.41	8.93	0.06	0.35	0.13	2.14	5.59	0.46	22.97	7.93	112.00	21.85	103.29	13.95	153.00	15.87	0.75	69.45	0.14	0.09	12.19	459	0.11	23.88	12.93	1.11
337	1.21	30.70	134.00	7.99	72.52	176.00	10.00	887	55.26	5.12	0.03	0.24	0.09	1.44	3.52	0.34	14.32	5.04	72.06	13.87	67.10	9.37	104.00	11.03	0.44	54.99	0.04	0.06	5.67	303	0.13	22.74	12.67	1.20
278	11.85	56.87	78.37	4.60	83.61	124.00	10.47	1325	24.64	13.49	0.10	0.29	0.06	0.77	1.83	0.17	7.59	2.59	38.47	8.28	43.20	6.65	83.27	9.95	0.47	85.71	1.50	0.21	4.58	203	0.22	22.70	14.81	1.02
测点号 XIKS-70																																		
178	0.25	25.58	18.31	1.25	15.99	7.51	1.03	179	0.99	7.03	0.009	0.013	0.001	0.003	0.04	0.02	0.19	0.12	1.94	0.51	3.01	0.69	10.07	1.37	0.07	6.58	0.04	0.03	0.11	17.97	0.74	15.05	14.61	1.33
169	0.45	24.46	19.95	0.74	22.13	6.09	1.71	546	0.91	5.71	0.012	0.019	0.002	0.014	0.01	0.02	0.19	0.10	1.86	0.55	3.60	0.93	14.36	2.26	0.06	119.85	0.10	0.10	0.38	23.93	0.81	29.75	11.12	0.97
163	0.05	20.00	6.84	0.56	19.35	5.15	1.01	373	0.92	2.95	0.007	0.012	0.009	0.020	0.02	0.02	0.14	0.09	1.45	0.43	3.02	0.73	11.96	1.72	0.05	91.04	0.02	0.02	0.14	19.63	1.06	21.52	11.95	1.40
161	0.19	17.25	12.91	0.39	13.74	2.15	0.30	192	0.96	0.74	0.006	0.016	0.001	0.012	0.02	0.01	0.06	0.04	0.66	0.20	1.24	0.33	5.02	0.58	0.06	35.79	0.88	0.08	0.82	8.30	1.21	5.26	10.66	0.98
231	0.34	35.30	8.94	1.46	16.56	5.05	1.01	252	0.93	8.39	0.003	0.007	0.001	0.012	0.03	0.02	0.09	0.07	1.28	0.38	2.61	0.63	10.14	1.47	0.06	1.97	0.07	0.04	0.09	16.75	0.91	16.59	13.21	1.13
232	0.78	31.73	42.84	0.72	12.53	3.99	1.06	333	0.99	6.79	0.008	0.022	0.001	0.014	0.03	0.03	0.14	0.07	1.27	0.34	2.23	0.53	8.42	1.23	0.07	46.71	0.30	0.05	0.21	14.33	1.04	15.75	11.58	0.91
204	0.23	10.49	44.86	0.56	14.53	4.13	0.46	163	0.84	0.53	0.002	0.005	0.002	0.002	0.02	0.01	0.12	0.06	1.21	0.32	2.08	0.44	6.69	0.87	0.03	7.27	0.12	0.04	0.20	11.85	0.59	15.16	12.90	1.68
195	0.68	47.75	17.76	1.55	13.70	6.60	2.14	626	0.82	18.26	0.001	0.003	0.002	0.005	0.02	0.03	0.15	0.10	1.62	0.49	3.48	0.85	14.26	2.12	0.10	4.29	0.03	0.06	0.14	23.14	1.07	20.95	13.59	1.53
172	4.36	36.14	45.45	2.14	11.77	5.04	1.04	178	0.86	2.41	0.128	0.251	0.024	0.118	0.08	0.04	0.20	0.09	1.84	0.46	3.16	0.71	11.25	1.49	0.07	8.39	0.09	1.16	0.32	19.84	0.92	14.12	10.96	1.16
219	0.61	47.82	15.61	1.74	12.99	7.19	2.14	509	0.88	24.57	0.011	0.017	0.002	0.017	0.03	0.03	0.19	0.10	1.90	0.53	3.78	0.86	15.02	2.10	0.13	1.92	0.07	0.13	0.14	24.54	0.93	15.87	13.47	1.00
225	0.14	35.94	9.45	1.58	13.98	5.39	1.04	260	0.94	9.66	0.006	0.022	0.004	0.043	0.04	0.03	0.14	0.08	1.51	0.38	2.72	0.63	10.29	1.39	0.06	0.71	0.02	0.02	0.04	17.29	1.20	18.38	14.05	1.12
171	8.74	18.30	22.20	0.50	12.47	3.04	0.77	312	0.80	0.58	0.221	0.319	0.028	0.153	0.09	0.06	0.20	0.07	1.27	0.30	2.33	0.52	9.87	1.28	0.03	27.52	0.05	0.21	0.33	16.69	1.24	23.99	10.29	0.99
170	0.66	26.36	13.05	0.31	17.21	3.65	1.15	374	0.90	2.08	0.050	0.059	0.009	0.089	0.08	0.05	0.24	0.08	1.33	0.33	2.23	0.49	8.11	1.17	0.07	90.77	0.07	0.12	0.26	14.31	1.09	16.44	11.07	0.79
204	0.38	15.60	207.36	1.49	13.68	4.86	3.42	87	1.80	19.60	0.005	0.005	0.002	0.010	0.02	0.03	0.22	0.11	1.62	0.41	2.18	0.51	5.84	0.95	0.27	6.76	0.43	0.00	0.06	11.91	0.74	12.90	11.80	0.92
212	0.77	31.14	37.72	0.69	31.28	12.95	3.79	710	1.89	18.76	0.017	0.032	0.005	0.037	0.11	0.19	0.74	0.44	5.65	1.73	9.01	2.40	26.48	4.46	0.19	169.28	0.57	0.13	0.08	51.30	1.49	20.02	7.51	1.05
194	0.12	19.70	11.19	0.55	31.61	8.69	2.74	628	1.91	17.51	0.001	0.004	0.004	0.019	0.04	0.06	0.37	0.21	3.04	0.97	5.08	1.30	15.73	2.68	0.12	220.69	0.03	0.02	0.09	29.51	0.98	23.71	8.98	1.47
227	2.08	43.21	67.13	1.40	8.91	2.70	1.32	459	1.33	15.49	0.030	0.053	0.007	0.036	0.02	0.01	0.09	0.05	0.97	0.37	2.61	0.91	13.03	2.34	0.12	85.39	0.02	0.30	0.09	20.55	0.76	11.45	7.35	1.06
196	1.23	28.63	35.39	1.04	16.61	5.54	1.54	362	1.10	9.47	0.030	0.051	0.006	0.036	0.04	0.04	0.20	0.11	1.79	0.51	3.20	0.79	11.56	1.74	0.09	54.41	0.17	0.15	0.21	20.11	0.59	17.47	11.48	1.15

截距 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄分别为 $(151.3 \pm 5.8) \text{ Ma}$ (1σ , $\text{MSWD} = 1.7$) 和 $(150.5 \pm 8.1) \text{ Ma}$ (1σ , $\text{MSWD} = 1.3$), 两者在误差范围内一致, 表明浸染状石英细脉和大脉的钨成矿时代一致。行洛坑花岗岩中锆石 U-Pb 年龄为 $\sim 150 \text{ Ma}$ (作者未发表数据), 与黑钨矿 U-Pb 年龄在误差范围内一致, 表明钨矿化与岩体侵位几乎同时。张家菁等 (2008) 获得的该矿床中辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 $(156.3 \pm 4.8) \text{ Ma}$, 比本文测定的钨矿化时间老。然而, 野外地质观察表明, 辉钼矿仅在早期斑岩体中, 可能与黑钨矿的沉淀无关。另外, 辉钼矿颗粒较大, 可能会发生 Re-Os 同位素解耦, 导致辉钼矿等时线年龄的不确定性增加 (Stein et al., 2003; 杜安道等, 2007), 如瑶岗仙钨矿床辉钼矿 Re-Os 等时线年龄从 $(170 \pm 5) \text{ Ma}$ 变化至 $(153 \pm 7) \text{ Ma}$ (Mao et al., 2007; Wang et al., 2008, 2009)。因此, 行洛坑矿床的钨矿化时间应在 151 Ma 左右。

已有研究表明, 南岭地区至少存在两个普遍的钨矿化幕 (158 和 152 Ma) (图 8) (Deng et al., 2019), 分别对应武夷山成矿带西北部的上房钨矿成矿年龄 (158 Ma) (陈润生等, 2013) 和行洛坑矿区钨成矿年龄 (151 Ma) 表明华南晚侏罗世大规模的钨成矿很可能从南岭地区延伸至武夷山成矿带。



据 Deng 等 (2019) 修改

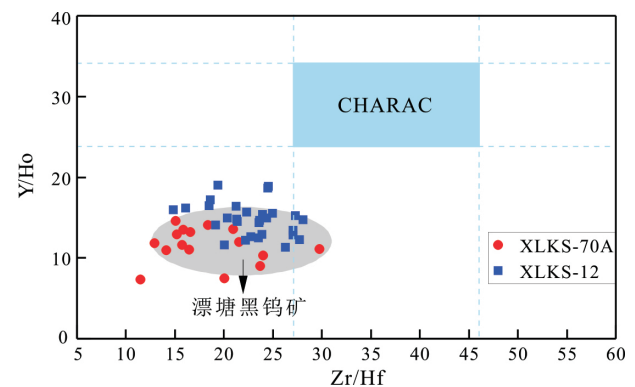
图 8 南岭地区钨矿床成矿年龄概率密度图

Fig.8 Probability density plot for the ages of hydrothermal W mineralization in the Nanling region

5.2 成矿流体特征和演化

Y、Ho、Zr 和 Hf 具有相同的电价和相似的离子半径, Y/Ho 和 Zr/Hf 值在热液体系中一般不会产生分异 (Dostal and Chatterjee, 2000), 水-岩作用也很难使其发生分异, 因此 Y/Ho、Zr/Hf 值保持在固定的 CHARAC (CHARGE-and-RAdiums-Controlled) 范围内 ($26 < \text{Zr}/\text{Hf} < 46$, $24 < \text{Y}/\text{Ho} < 34$) (Bau, 1996)。行

洛坑黑钨矿样品在图 9 中均落在 CHARAC 范围外, 这种非 CHARAC 特征指示体系中的微量元素除了受离子电价和半径影响外, 还受络合物种类及其稳定性制约 (Bau, 1996; Irber, 1999)。Bau (1996) 认为等价元素的这种非 CHARAC 行为主要受体系中 F、Cl 的配合物控制。Irber (1999) 提出一个判别稀土配分曲线四分组效应的参数 $\text{TE}_{1,3}$, 当存在四分组效应时, 其值大于 1。XLKS-12 ($\text{TE}_{1,3}$ 为 $0.81 \sim 1.26$, 平均为 1.02) 和 XLKS-70A ($\text{TE}_{1,3}$ 为 $0.79 \sim 1.68$, 平均为 1.15) 中黑钨矿 $\text{TE}_{1,3}$ 值均大于 1, 表明黑钨矿稀土元素存在四分组效应。



漂塘黑钨矿数据引自 Yang (2019); 底图据 Bau (1996)

图 9 行洛坑黑钨矿 Zr/Hf-Y/Ho 图解

Fig.9 A plot of Zr/Hf vs. Y/Ho ratios of wolframites from the Xingluokeng tungsten deposit

虽然形成四分组效应的因素仍存争议, 但多数学者认为此类稀土模式有效反映了体系中 F、Cl 对稀土元素络合作用的差异 (Bau, 1996; Irber, 1999; 祝亚男等, 2014; Yang et al., 2019)。一般斑岩铜矿形成于富 Cl 的岩浆-热液系统, 钨矿和斑岩钼矿与富 F 体系密切相关 (Parsapoor et al., 2015; 祝红丽等 2020)。蔡元来 (1984) 指出, 行洛坑花岗岩体富 F 贫 Cl, $\text{F}/\text{Cl} > 25$, 与张玉学和刘义茂 (1993) 提出的行洛坑钨矿床中钨主要以氟氧配合物 (WO_3F^- 和 $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$) 形式运移的观点相印证。张家元 (1983) 发现, 行洛坑花岗岩体中 WO_3 与 F 含量呈正消长关系, 而与 Cl 含量无明显相关性, 表明钨成矿过程中 F 对 W 等元素的迁移、富集起着重要作用。

黑钨矿中有些微量元素的含量受成矿流体成分、温度和氧逸度的影响, 故可根据其成分变化指示成矿流体演化。Nb、Ta 和 W 具有相似的地球化学特性, 可与 W 呈类质同象置换 (Tindle and Webb, 1989; 干国梁和陈志雄, 1991)。长期以来, 黑钨矿中 Nb、Ta 含量变化的机制备受研究者的青睐。早期的研究认为, 黑钨矿中 Nb、Ta 含量主要受其 Fe、

Mn 含量和成矿温度控制(华光, 1960; 郝家璋, 1964) 但现有的大量研究表明, 黑钨矿形成时流体中 Nb、Ta 的浓度和水-岩反应才是控制黑钨矿中 Nb、Ta 含量的关键因素(赵斌等, 1977; 章崇真, 1984; 祝亚男等, 2014; 吴鸣谦, 2017; Zhang et al., 2018b)。吴鸣谦(2017)认为, 当含 W 石英脉和富含高场强元素的岩体发生水-岩反应获得较多的 Nb、Ta, 进而造成石英脉中黑钨矿富含 Nb、Ta。行洛坑石英细脉中黑钨矿(XLKS-12)的 Nb 和 Ta 含量较高(Nb 为 $330 \times 10^{-6} \sim 2780 \times 10^{-6}$, 平均 1325×10^{-6} ; Ta 为 $8.4 \times 10^{-6} \sim 255 \times 10^{-6}$, 平均 86×10^{-6}), 明显高于大脉(XLKS-70A)中的黑钨矿(Nb 为 $87 \times 10^{-6} \sim 710 \times 10^{-6}$, 平均 362×10^{-6} ; Ta 为 $0.71 \times 10^{-6} \sim 221 \times 10^{-6}$, 平均 54×10^{-6})。但石英细脉和大脉的主要侵入体黑云母花岗岩(Nb 为 $19 \times 10^{-6} \sim 27 \times 10^{-6}$, 平均 24×10^{-6} ; Ta 为 $3.8 \times 10^{-6} \sim 6.5 \times 10^{-6}$, 平均 4.6×10^{-6}) 和斑状黑云母花岗岩(Nb 为 $16 \times 10^{-6} \sim 26 \times 10^{-6}$, 平均 22×10^{-6} ; Ta 为 $2.7 \times 10^{-6} \sim 4.7 \times 10^{-6}$, 平均 3.7×10^{-6}) 中的高场强元素无明显差异(张家元, 1983; 张玉学和刘义茂, 1993; 作者未发表数据), 表明石英脉和岩体之间的水-岩反应并不是造成石英细脉和大脉中 Nb、Ta 含量差异的原因。Brugger 等(2000)认为钨矿物的沉淀可以有效地改变流体的组成。高 Nb、Ta 含量的黑钨矿结晶将显著降低成矿流体中这些元素的含量, 除了 Nb、Ta 等微量元素外, 石英细脉(XLKS-12)中黑钨矿的 REE、Y、Sn、Ti、Zr、Hf 等元素含量也远比石英大脉(XLKS-70A)高(图 10)。因此, 成矿流体中黑钨矿沉淀导致的流体演化是造成石英细脉和大脉中黑钨矿 Nb、Ta 含量差异的主要因素。

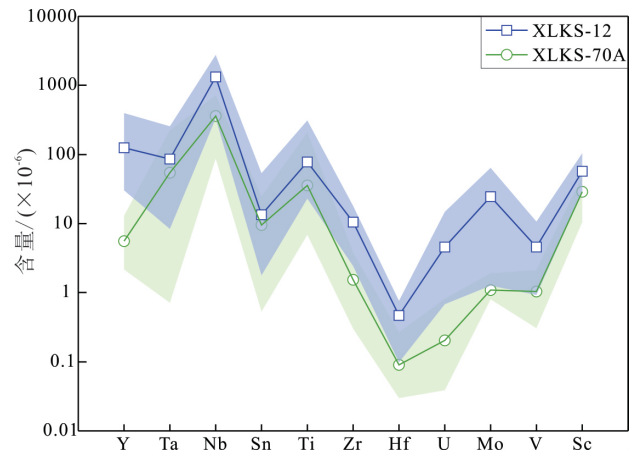


图 10 行洛坑钨矿床黑钨矿微量元素含量图
Fig.10 Trace element compositions of wolframites from Xingluokeng tungsten deposit

Eu 元素对氧逸度比较敏感, 主要以 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 形式存在, 由于 Eu^{3+} (9.5 nm) 的离子半径相对 Eu^{2+} (0.117 nm) 更接近 Fe^{2+} (0.078 nm) 和 Mn^{2+} (0.083 nm), 因而 Eu^{3+} 更容易进入黑钨矿晶格中(Shannon, 1976), 因此黑钨矿中的 Eu^{3+} 相比 Eu^{2+} 具有更好的相容性。然而, 有研究表明, 除了氧逸度外, Eu 异常还受体系中络合物稳定性的控制(祝亚男等, 2014)。样品 XLKS-12 中黑钨矿具有强烈负 Eu 异常(δEu 平均为 0.22), 流体中主要为 Eu^{2+} (图 11a), 且 δEu 与 $\text{TE}_{1,3}$ 无明显相关性(图 11b), 表明成矿流体的早阶段还处于相对还原的环境, 这是造成负 Eu 异常的主要因素。而 XLKS-70A 中黑钨矿基本无 Eu 异常, 且 δEu 与 $\text{TE}_{1,3}$ 也无明显相关性, Eu_N 和 Eu_N^* 表现出正相关的线性关系, 形成该黑钨矿的流体中主要为 Eu^{3+} , 说明成矿流体的氧逸度相对较

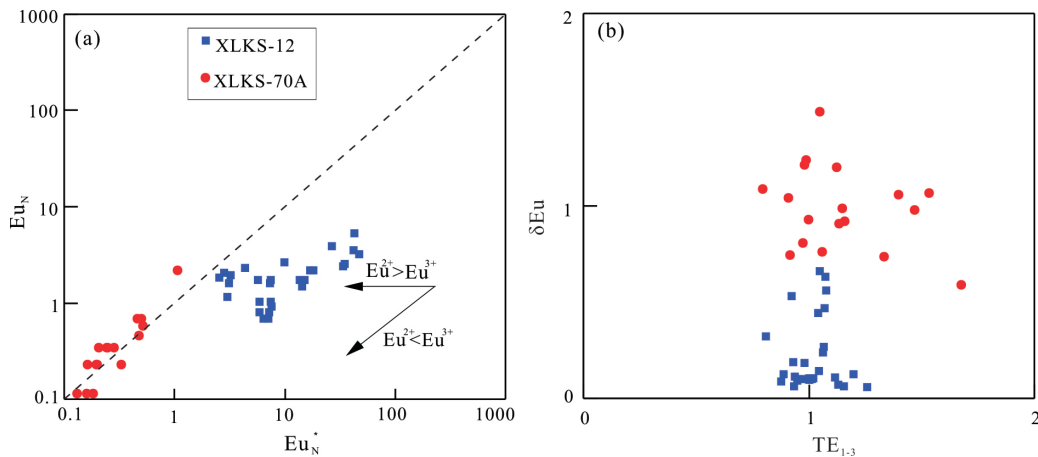


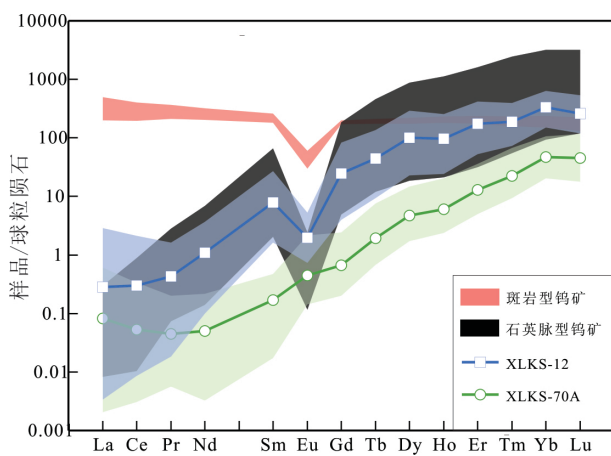
图 11 行洛坑黑钨矿 $\text{Eu}_N^* - \text{Eu}_N$ (a) 和 $\text{TE}_{1,3} - \delta\text{Eu}$ (b) 图解

Fig.11 Diagrams of $\text{Eu}_N^* - \text{Eu}_N$ values (a) and δEu vs. $\text{TE}_{1,3}$ ratios (b) of wolframites from the Xingluokeng tungsten deposit

高。张理刚(1986)对行洛坑不同成矿阶段含钨石英脉的包裹体氢、氧同位素研究表明,石英大脉中包裹体水的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 为 -6.9% 、 δD 为 -64% ,表明成矿晚阶段有大气降水的加入,暗示成矿晚阶段氧逸度的升高可能和大气降水的加入有关。

5.3 矿床成因

黑钨矿中稀土元素组成特征可以反映成矿作用条件和过程,据此可对钨矿床进行成因研究(秦燕等,2019)。张玉学等(1990)发现,不同成矿作用形成的黑钨矿的稀土元素组成差异明显,斑岩型黑钨矿的稀土总量(ΣREE)显著高于石英脉型黑钨矿的(ΣREE 为 $50 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$),约为石英脉型黑钨矿的6倍。样品 XLKS-12 和 XLKS-70A 中黑钨矿的稀土元素总量分别为 $73.85 \times 10^{-6} \sim 459 \times 10^{-6}$ (平均 203×10^{-6})、 $8.3 \times 10^{-6} \sim 51.3 \times 10^{-6}$ (平均 20.1×10^{-6}),更接近于石英脉型黑钨矿。此外,两种类型黑钨矿的稀土模式明显不同,斑岩型黑钨矿的稀土模式显示弱的轻稀土富集,向右缓倾斜的稀土配分型式;而石英脉型黑钨矿的稀土模式显示重稀土富集,稀土元素配分图上向左倾幅度较大,这是由于重稀土元素(0.094~0.086 nm)相对轻稀土元素具有更接近 Fe^{2+} (0.078 nm)和 Mn^{2+} (0.083 nm)的离子半径(Shannon,1976),因此重稀土元素具有更高的黑钨矿-流体分配系数。XLKS-12 和 XLKS-70A 中黑钨矿的稀土模式均显示出明显的重稀土富集特征,这与南岭地区的石英脉型钨矿相似(图12)。



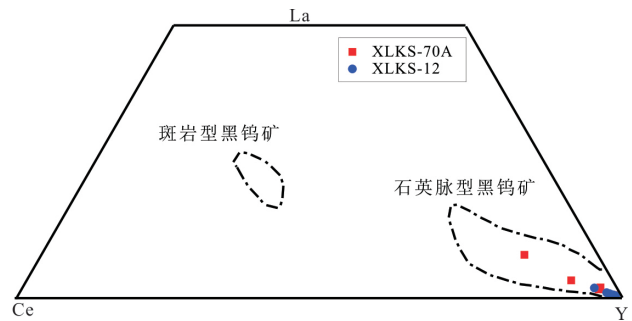
球粒陨石标准数据引自 Taylor 和 McLennan(1985); 石英脉型和斑岩型钨矿数据引自 Zhang 等(2018b), Yang 等(2019), 张玉学等(1990)

图 12 行洛坑黑钨矿和南岭不同类型黑钨矿稀土元素配分图

Fig.12 Chondrite-normalized REE patterns of wolframites

in the Xingluokeng deposit and various types of tungsten deposits in the Nanling area

此外,黑钨矿中的 La、Ce 和 Y 含量特征也能有效反映成岩成矿物质来源和岩浆分异演化程度,因而广泛用于矿床成因研究(张玉学等,1990)。石英脉型和斑岩型黑钨矿的 La、Ce 和 Y 含量差异明显,前者贫 La、Ce 而富 Y,后者 La、Ce 高。图 13 中,样品点分布在石英脉型黑钨矿范围,具有贫 La、Ce 而富 Y 特征,暗示其成因类型是石英脉型钨矿而非斑岩型钨矿。



底图据张玉学等(1990)

图 13 黑钨矿 La-Ce-Y 图解

Fig.13 Ternary La-Ce-Y diagram for wolframites

6 结论

(1) LA-ICP-MS 黑钨矿 U-Pb 定年得到行洛坑矿床的钨成矿年龄为 151 Ma,这与南岭地区钨矿化幕显示一致性,表明南岭地区晚侏罗世大规模钨成矿作用向东延伸到了武夷山成矿带。

(2) 石英细脉中黑钨矿相对石英大脉具有较高的 Nb、Ta 含量和较低的 δEu 值,揭示成矿流体早阶段属于相对还原的流体体系,晚阶段可能由于大气降水的加入氧逸度升高。

(3) 黑钨矿中 Y/Ho、Zr/Hf 值的非 CHARAC 行为和稀土元素的四分组效应,暗示在钨成矿过程中 F 是影响钨等元素迁移、富集的一个重要因素。

(4) 行洛坑矿区黑钨矿稀土配分模式表现为重稀土富集的左倾模式,这与南岭大多数石英脉型钨矿床相类似,暗示其属于石英脉型钨矿床。

致谢: 野外工作得到宁化行洛坑钨矿有限公司大力支持,中国地质科学院力学研究所陈柏林研究员和高允的指导,中国科学院地球化学研究所葛婉婷、刘燕和陈长发的协助,在此一并致谢。

参考文献(References):

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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323–333
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(3): 251–264
- Deng X D, Luo T, Li J W, Hu Z C. 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology*, 515: 94–104
- Dostal J, Chatterjee A K. 2000. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada). *Chemical Geology*, 163(1–4): 207–218
- Irber W. 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4): 489–508
- Li C Y, Zhang R Q, Ding X, Ling M X, Fan W M, Sun W D. 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 72: 313–322
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q, Wang D B. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1–2): 537–571
- Ludwig K R. 2012. User's manual for isoplot 3.75. A geochronological toolkit for microsoft excel. Berkeley Berkeley Geochronology Center, 76
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H, Pirajno F. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Mineralium Deposita*, 48(3): 267–294
- Parsapour A, Khalili M, Tepley F, Maghami M. 2015. Mineral chemistry and isotopic composition of magmatic, re-equilibrated and hydrothermal biotites from Darreh-Zar porphyry copper deposit, Kerman (southeast of Iran). *Ore Geology Reviews*, 66: 200–218
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751–767
- Stein H, Scherstén A, Hannah J, Markey R. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and ¹⁸⁷Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(19): 3673–3686
- Sun S J, Zhang L P, Zhang R Q, Ding X, Zhu H L, Zhang Z F, Sun W D. 2018. Mid-Late Cretaceous igneous activity in South China: The Qianjia example, Hainan Island. *International Geology Review*, 60(11–14): 1665–1683
- Sun W D. 2016. Initiation and evolution of the South China Sea: An overview. *Acta Geochimica*, 35(3): 215–225
- Tang Y W, Cui K, Zheng Z, Gao J F, Han J J, Yang J H, Liu L. 2020. LA-ICP-MS U-Pb geochronology of wolframite by combining NIST series and common lead-bearing MTM as the primary reference material: Implications for metallogenesis of South China. *Gondwana Research*, 83: 217–231
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1–312
- Tindle A G, Webb P C. 1989. Niobian wolframite from Glen Gairn in the eastern Highlands of Scotland: A microprobe investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(8): 1921–1935
- Wang Y L, Pei R F, Li J W, Qu W J, Li L, Wang H L, Du A D. 2008. Re-Os dating of molybdenite from the Yaogangxian Tungsten Deposit, South China, and its geological significance. *Acta Geologica Sinica*, 82(4): 820–825
- Yang J H, Kang L F, Liu L, Peng J T, Qi Y Q. 2019. Tracing the origin of ore-forming fluids in the Piaotang tungsten deposit, South China: Constraints from in-situ analyses of wolframite and individual fluid inclusion. *Ore Geology Reviews*, 111: 102939
- Zhang L P, Zhang R Q, Wu K, Chen Y X, Li C Y, Hu Y B, He J J, Liang J L, Sun W D. 2018a. Late Cretaceous granitic magmatism and mineralization in the Yingwuling W-Sn deposit, South China: Constraints from zircon and cassiterite U-Pb geochronology and whole-rock geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 96: 115–129, doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.04.012
- Zhang Q, Zhang R Q, Gao J F, Lu J J, Wu J W. 2018b. 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. *Ore Geology Reviews*, 99: 166–179
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, Yang P, Zhu J C, Yao Y, Gao J F, Li C, Lei Z H, Zhang W L, Guo W M. 2015. Constraints of in situ zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ⁴⁰Ar-³⁹Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1021–1042
- Zhao W W, Zhou M F, Li Y H M, Zhao Z, Gao J F. 2017. Genetic types, mineralization styles, and geodynamic settings of Mesozoic tungsten deposits in South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 109–140
- 蔡元来. 1984. 福建行洛坑钨(钼)矿床的成因类型研究. *矿床地质*, 3(1): 27–36
- 陈润生, 李建威, 曹康, 瞿承燧, 李玉娟. 2013. 闽北上房钨矿床锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 定年及其地质意义. *地球科学: 中国地质大学学报*, 38(2): 289–304
- 丁建华, 范建福, 阴江宁, 刘亚玲. 2016. 武夷山 Cu-Pb-Zn 多金属成矿带主要成矿地质特征及潜力分析. *地质学报*, 90(7): 1537–1550
- 杜安道, 屈文俊, 王登红, 李厚民, 丰成友, 刘华, 任静, 曾法刚. 2007. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和 ¹⁸⁷Os 的失耦现象. *矿床地质*, 26(5): 572–580
- 福建省地质局 306 地质队. 1966. 福建清流行洛坑钨钼矿储量报告 (内部资料)
- 干国梁, 陈志雄. 1991. 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. *矿物学报*, 11(2): 122–132
- 华光. 1960. 中国南部某区黑钨矿及其成分的变化规律. *地质科学*, (4): 165–181
- 郝家璋. 1964. 某区黑钨矿中锰、铁、铋、钽和钷分布的初步规律. *中国地质*, (12): 16–25

- deposit in the North China Craton: Implication for the ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 67: 354–367
- Zong K Q, Klemd R, Yuan Y et al. 2017. The assembly of Rodinia: The correlation of Early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) high-grade metamorphism and continental arc formation in the southern Beishan Orogen, southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB). *Precambrian Research*, 290: 32–48
- 陈斌. 2002. 内蒙古苏尼特左旗南白音宝力道岩体特征与成因—是岛弧岩浆岩而不是埃达克岩. *地质论评*, 48(3): 261–266
- 邓江夏, 英基丰. 2016. 华北隆化地区七家南岩体中镁铁质微粒包体的发现与成因: 岩相学和地球化学证据. *矿物岩石地球化学通报*, 35(2): 328–343
- 耿元生, 沈其韩, 任留东. 2010. 华北克拉通晚太古代末—古元古代初的岩浆事件及构造热体制. *岩石学报*, 26(7): 1945–1966
- 顾枫华, 章永梅, 刘瑞萍, 孙玄, 杨伟龙, 王佳琳. 2014. 内蒙古乌拉山沙德盖花岗岩及其暗色微粒包体岩石学与地球化学研究. *矿物岩石地球化学通报*, 33(5): 572–581
- 李俊建, 沈保丰. 2000. 辽吉地区早前寒武纪大陆壳的地质年代学. *前寒武纪研究进展*, 23(4): 244–249
- 李壮, 陈斌, 刘经纬, 张璐, 杨川. 2015. 辽东半岛南辽河群锆石 U-Pb 年代学及其地质意义. *岩石学报*, 31(6): 1589–1605
- 李壮, 魏春景, 陈斌. 2017. 太古宙绿岩带岩石学和地球化学: 实例与探讨. *地质科学*, 52(4): 1241–1262
- 刘福来, 薛怀民, 刘平华. 2009. 苏鲁超高压岩石部分熔融时间的准确限定: 来自含黑云母花岗岩中锆石 U-Pb 定年、REE 和 Lu-Hf 同位素的证据. *岩石学报*, 25(5): 1039–1055
- 刘锦, 刘正宏, 赵辰, 彭游博, 王楚杰, 杨仲杰, 豆世勇. 2017. 辽宁清河断裂以北新太古代变质表壳岩的发现及其地质意义. *吉林大学学报(地球科学版)*, 47(2): 497–510
- 马珊珊, 张旗, 金维浚. 2017. 中新世的巨型欧亚高原: 埃达克岩的证据. *矿物岩石地球化学通报*, 36(6): 920–926
- 彭澎, 翟明国. 2002. 华北陆块前寒武纪两次重大地质事件的特征和性质. *地球科学进展*, 17(6): 818–825
- 万渝生, 宋彪, 杨淳, 刘敦一. 2005. 辽宁抚顺—清原地区太古宙岩石 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学及其地质意义. *地质学报*, 79(1): 78–87
- 许德如, 陈涛, 唐红峰, 陈广浩, 夏斌, 黄智龙. 2003. 海南岛存在类 TTG 岩系包体的证据及地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 22(3): 209–214
- 翟明国. 2011. 克拉通化与华北陆块的形成. *中国科学: 地球科学*, 41(8): 1037–1046
- 翟明国. 2012. 华北克拉通的形成以及早期板块构造. *地质学报*, 86(9): 1335–1349
- 翟明国, 彭澎. 2007. 华北克拉通古元古代构造事件. *岩石学报*, 23(11): 2665–2682

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

(上接第 1291 页)

- 满发胜. 1985. 与华南某些钨矿床有关的花岗岩类的稀土模式特征及其成因问题. *矿床地质*, 4(1): 47–53
- 毛建仁, 厉子龙, 叶海敏. 2014. 华南中生代构造—岩浆活动研究: 现状与前景. *中国科学: 地球科学*, 44(12): 2593–2617
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 陈毓川. 2007. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景. *岩石学报*, 23(10): 2329–2338
- 秦燕, 王登红, 盛继福, 王岩. 2019. 中国不同类型钨矿床稀土元素地球化学研究成果综述. *中国地质*, 46(6): 1300–1311
- 王登红, 李华芹, 秦燕, 梅玉萍, 陈郑辉, 屈文俊, 王彦斌, 蔡红, 龚述清, 何晓平. 2009. 湖南瑶岗仙钨矿成岩成矿作用年代学研究. *岩矿测试*, 28(3): 201–208
- 吴鸣谦. 2017. 江西宜春(四一四)和大吉山矿床的矿物学、地球化学及成矿作用研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京), 1–141
- 谢承涛, 周美进. 1994. 福建省上杭县萝卜岭斑岩型铜(钼)矿床地质特征. *福建地质*, 13(3): 151–158
- 姚金炎, 彭振安. 1992. 福建省上杭紫金山铜金矿床地质简介. *矿产与地质*, 6(2): 89–94
- 张家菁, 陈郑辉, 王登红, 陈振宇, 刘善宝, 王成辉. 2008. 福建行洛坑大型钨矿的地质特征、成矿时代及其找矿意义. *大地构造与成矿学*, 32(1): 92–97
- 张家元. 1983. 行洛坑花岗岩地球化学特征. *福建地质*, 2(3): 33–45
- 章崇真. 1984. 黑钨矿中铌钽含量变化的研究及其意义. *矿床地质*, 3(2): 59–67
- 张理刚. 1986. 《稳定同位素在地质科学中的应用: 金属活化热液成矿作用及找矿》. *矿床地质*, 5(4): 61
- 张玉学, 刘义茂, 高思登, 何其光. 1990. 钨矿物的稀土地球化学特征: 矿床成因类型的判别标志. *地球化学*, (1): 11–20
- 张玉学, 刘义茂. 1993. 行洛坑钨矿地质地球化学特征及成因研究. *地球化学*, (2): 187–196
- 赵斌, 李维显, 蔡元吉. 1977. 黑钨矿、锡石、钨铁矿、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. *地球化学*, (2): 123–135, 157–158
- 祝红丽, 张丽鹏, 杜龙, 隋清霖. 2020. 钨的地球化学性质与华南地区钨矿成因. *岩石学报*, 36(1): 13–22
- 祝亚男, 彭建堂, 刘升友, 孙玉珍. 2014. 湘西沃溪矿床中黑钨矿的地质特征及微量元素地球化学. *地球化学*, 43(3): 287–300

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)