

赣北石门寺钨多金属矿床成矿流体演化过程： 白钨矿微区成分限定*

陈长发¹, 高剑峰^{2**}, 张清清^{2,3}, 闵康^{2,3}

(1 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2 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 550081; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 大湖塘钨矿地处江南造山带中段, 为一大型钨-钼-铜多金属矿田, 由4个矿床组成, 其中石门寺矿床规模最大。文章利用 LA-ICP-MS 对石门寺矿床石英脉型钨矿中的白钨矿进行单矿物原位微区分析, 以揭示成矿流体演化过程。研究表明, 石英脉中的白钨矿可划分为2期, 其中, 早期白钨矿与黑钨矿、黑云母及石英共生, 而晚期白钨矿在石英大脉中仅与石英共生。前者表现为右倾型稀土元素配分模式, 而后者则显示平坦型稀土元素配分模式, 两者均具 Eu 正异常。此外, 早期白钨矿较晚期白钨矿具有较高的 Σ REE、Mo、Sn、Nb、Ta、Y 含量, 但 Sr 含量较低。早期白钨矿表现出 LREE 富集型和较高的 Σ REE、Nb、Ta 含量, 说明成矿流体来源于岩浆热液, 从早期到晚期成矿流体中 Eu 由 Eu^{2+} 为主转变为 Eu^{3+} 为主, 表明流体演化过程中氧逸度升高, 暗示成矿晚期有氧化性大气降水加入。早期高 LREE、Sn、Nb、Ta 含量的白钨矿的沉淀以及辉钼矿结晶显著改变成矿流体的组成, 导致晚期白钨矿具平坦型 REE 配分模式和低 Mo、Sn、Nb、Ta 的特征。此外, 在流体演化过程中, 新元古代花岗闪长岩中斜长石因为蚀变分解持续为成矿热液提供 Eu 和 Sr, 造成白钨矿 Eu 正异常和晚期白钨矿中 Sr 含量的升高。

关键词 地球化学; 白钨矿; 成矿流体演化; 微量元素; 稀土元素; 石门寺钨多金属矿床

中图分类号: P618.67

文献标志码: A

Evolution of ore-forming fluids in Shimensi tungsten polymetallic deposit of northern Jiangxi: Constraints from in situ trace element analysis of scheelite

CHEN ChangFa¹, GAO JianFeng², ZHANG QingQing^{2,3} and MIN Kang^{2,3}

(1 School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

Located in the middle of the Jiangnan Orogenic Belt, the world-class Dahutang W-Mo-Cu orefield is composed of four deposits, of which the Shimensi deposit is the largest one. In order to reveal the evolution process of ore-forming fluids, the authors carried out in-situ LA-ICP-MS trace element analysis of scheelite from quartz-vein type mineralization in the Shimensi deposit. Studies have shown that scheelite has two generations. The early generation of scheelite in the quartz-vein is associated with wolframite, biotite and quartz, whereas the late generation only coexists with quartz. The former shows a right-leaning REE partition pattern, while the latter one shows flat REE partition curve, with both of them having Eu positive anomalies. In addition, early generation has

* 本文得到国家重点研发计划(编号:2016YFC0600207)和国家杰出青年科学基金(编号:42025301)联合资助

第一作者简介 陈长发,男,1994年生,硕士研究生,地质资源与地质工程专业。Email:chencf08@qq.com

** 通讯作者 高剑峰,男,1977年生,研究员,从事矿床地球化学研究。Email:gaojianfeng@mail.gyig.ac.cn

收稿日期 2020-10-17;改回日期 2021-03-01。秦思婷编辑。

higher Σ REE, Mo, Sn, Nb, Ta and Y but lower Sr content than late generation. LREE-enrichment and high Σ REE, Nb and Ta content of early generation indicate that the ore-forming fluids were dominantly derived from magmatic hydrothermal fluids. Eu in the early and late ore-forming fluids were dominated by Eu^{2+} and Eu^{3+} , respectively, suggesting that oxygen fugacity increased during the evolution of ore-forming fluids and recycled meteoric water might have been added into the fluids in the later stage. The precipitation of molybdenite and early scheelite with high LREE, Sn, Nb and Ta had significantly lower REE, Sn, Nb, Ta and Mo in evolved fluids, leading to flat REE partition curve and low Mo, Sn, Nb and Ta characteristics in later generation. In addition, the Eu normal anomaly and increasing Sr content in scheelite in late stage may have resulted from the decomposition of plagioclase in Neoproterozoic granodiorite.

Key words: geochemistry, scheelite, ore-forming fluid evolution, trace elements, REE, Shimensi tungsten polymetallic deposit

赣北大湖塘超大型钨多金属矿田位于江南地块中生代铜钼金银铅锌成矿带(朱裕生等,1999),该矿田由石门寺、大雾塘、狮尾洞和昆山4个矿床组成,其中最大的石门寺钨矿床位于大湖塘矿田北部,于2010年初被核实为一超大型(世界级)钨矿床, WO_3 储量74.3万吨,平均品位0.195%,伴生铜、钼金属量分别达40万吨(中型)和2.8万吨(项新葵等,2013a)。石门寺矿床经历多期次成岩成矿作用(Mao et al., 2013; 2015; 项新葵等, 2013a; 蒋少涌等, 2015; 张勇等, 2019),形成了具有多种矿化类型的矿体,包括细脉浸染型、石英脉型和隐爆角砾岩型3种矿化类型。近年来,前人在矿床地质、成矿背景及成岩成矿年代学方面进行了深入研究,取得了重要进展。但是对不同矿化成矿流体演化过程尚缺乏系统深入的研究,因此,对巨量钨富集沉淀机制的认识还不够充分。有的研究者认为,成矿物质主要来源于岩浆热液(项新葵等,2013b; 阮昆, 2014; 刘佳佳等, 2016; Sun et al., 2017; Zhang et al., 2018),有的学者则提出成矿流体演化过程中经历了岩浆热液与大气降水的混合作用及沸腾作用,二者相结合打破化学平衡,是引起钨的化合物分解并沉淀的主要因素(阮昆等,2015; 刘磊等,2016)。白钨矿中的钨和钙可以被很多微量元素替换,因此,通常含较高微量元素及稀土元素,其元素地球化学组成特征可以示踪成矿物质来源、反演成矿流体演化特征(Tomochi et al., 1986; Brugger et al., 2008)。因此,本文在前人工作基础上,对石门寺矿床石英脉型矿体开展了详细的野外地质工作和室内研究,尤其对石英脉中不同阶段形成的白钨矿开展原位微区分析研究,探讨石英脉型白钨矿成矿流体来源及演化特征,为认识石门寺钨多金属矿床中钨的巨量富集提供新的地球化学证据。

1 区域及矿床地质特征

1.1 区域地质特征

赣北大湖塘钨矿田地处赣西北武宁、修水和靖安三县的交界位置,大地构造位置上位于扬子板块东南缘江南造山带东段(项新葵等,2013a)。江南造山带是扬子板块与华夏板块的拼接带,是中国重要的多金属成矿带之一(Li et al., 2009; 舒良树, 2012; 张勇等, 2019)。自新元古代以来,经历了晋宁期、加里东期、海西期、印支期、燕山期等多期构造运动,区内发育大规模的褶皱及推覆构造(万年-德兴复背斜、鄣公山-高台山复背斜、大湖塘复背斜、九宫山复背斜、修水-武宁推覆构造等)、断裂带(宜丰-景德镇断裂、修水-德安-波阳断裂)和韧性剪切带(武宁-修水、永修-新建、铜鼓-奉新、浮梁-藏湾等韧性剪切带)(张志辉, 2014; 樊献科, 2019)。江南造山带地层以元古界浅变质岩为主,由东往西分布有平水群、星子群、双桥山群、板溪群、冷家溪群、四堡群、梵净山群和下江群等(樊献科, 2019; 张勇等, 2019)。江南造山带东段岩浆运动活跃,岩浆岩广泛分布,主要为新元古代双峰式火山岩、九岭岩体以及燕山期似斑状黑云母花岗岩、二云母花岗岩、白云母花岗岩和花岗斑岩(樊献科, 2019)。

大湖塘钨矿田位于九岭成矿带东部(图1a),区内褶皱构造为九岭复式褶皱中的靖林-操兵场次级背斜的东延部分,发育4组断裂构造,其中近东西(或北东东)向、北东-北北东向2组断裂最为重要,大湖塘矿田的几个主要矿床(石门寺、大雾塘、狮尾洞和昆山矿床)主要沿NE-NNE向断裂分布(图1b)。区域地层为新元古界双桥山群(修水组-安林林组)浅变质岩,为一套断陷环境形成的火山-碎屑岩沉积建



图 1 大湖塘矿田区域构造位置图(a)和大湖塘矿田地质简图(b)(据项新葵等,2012b)

1—第四系;2—中-新元古界双桥山群安林组;3—中-新元古界双桥山群修水组;4—新元古界花岗闪长岩;5—燕山期似斑状黑云母花岗岩;6—燕山期细粒黑云母花岗岩;7—钨矿床;8—钼矿床;9—钨-钼-铜矿床;10—钨-钼矿床;11—断裂

Fig. 1 Geotectonic position of the Dahutang orefield (a) and simplified geological map of the Dahutang orefield (b) (after Xiang et al.,2012b)

1—Quaternary; 2—Anlelin Formation of Meso-Neoproterozoic Shuangqiaoshan Group; 3—Xiushui Formation of Meso-Neoproterozoic Shuangqiaoshan Group; 4—Neoproterozoic granodiorite; 5—Porphyritic biotite granite of Yanshanian period; 6—Fine-grained biotite granite of Yanshanian period; 7—Tungsten deposit; 8—Molybdenum and copper deposit; 9—Tungsten-molybdenum-copper deposit; 10—Tungsten-molybdenum deposit; 11—Fault

造;区内侵入岩主要为大面积出露的新元古代花岗闪长岩基;少量燕山期的中细粒黑云母花岗岩、似斑状二云母(或白云母)花岗岩以及花岗斑岩的露头,它们通常呈小岩株、岩瘤或岩墙(脉)产出(图 1b,图 2)(林黎等,2006;黄兰椿等,2012;2013;项新葵等,2012a;2012b;2013a)。燕山期岩体侵入到双桥山群浅变质砂页岩和新元古代花岗闪长岩中。

1.2 矿床地质特征

石门寺矿床内仅有第四纪残坡积层出露。矿床内岩浆活动主要集中在晋宁晚期和燕山期,新元古

代花岗闪长岩大面积出露,分布于矿床四周,是矿床最主要的岩石单元。新元古代花岗闪长岩呈灰白色,粗粒花岗结构,斑杂状构造,有众多深源捕掇体,主要由斜长石、石英、黑云母及少量角闪石组成。

燕山期不同次序侵入的岩浆活动形成了不同的岩石单元,从燕山早期到晚期依次侵入形成灰白色似斑状黑云母花岗岩、灰色细粒黑云母花岗岩和浅灰色花岗斑岩(图 2a、b)。似斑状黑云母花岗岩体形态规则,呈岩株状分布于矿床中部,为半隐伏岩体侵入于新元古代花岗闪长岩基中。该岩体由钾长石、

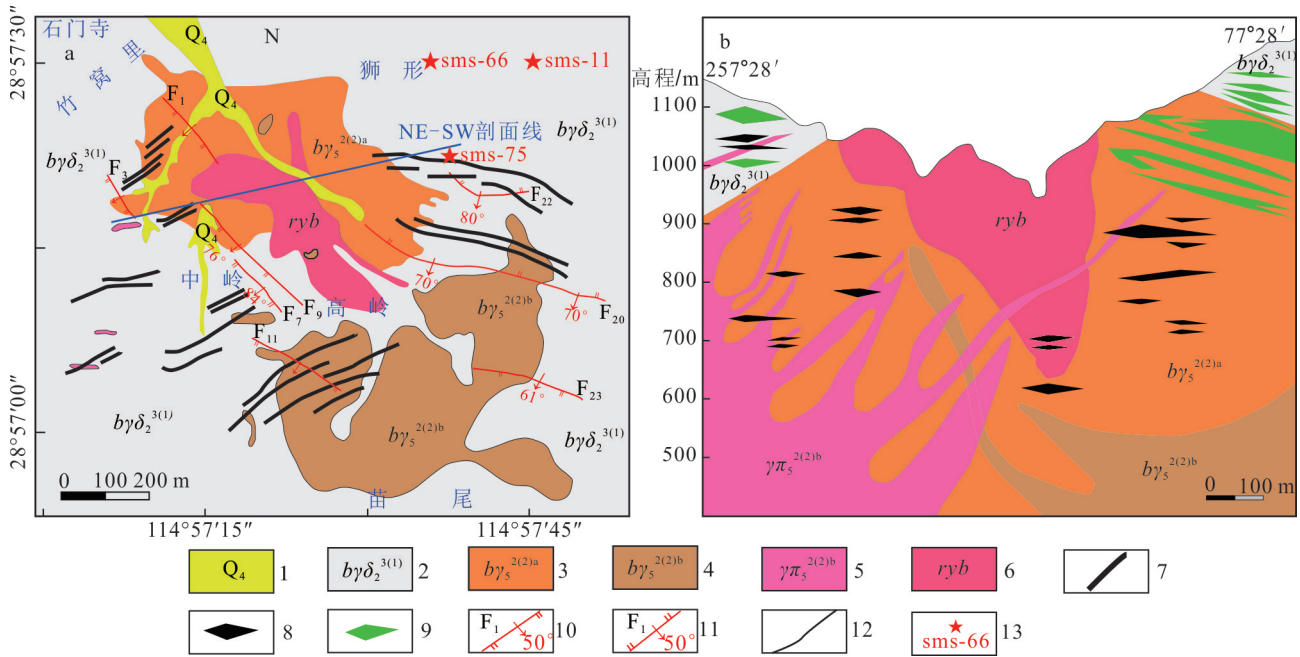


图2 石门寺矿床地质简图(a)和石门寺矿床NE-SW剖面图(b)(改编自项新葵等,2015)

1—第四系;2—新元古代花岗闪长岩;3—燕山期似斑状黑云母花岗岩;4—燕山期细粒黑云母花岗岩;5—燕山期花岗岩斑岩;6—热液隐爆角砾岩;7—含石英英大脉;8—石英脉型矿体;9—细脉浸染型矿体;10—正断层;11—逆断层;12—地质界线;13—采样位置

Fig. 2 Geological sketch map of the Shimensi deposit (a) and cross section along the NE-SW trending exploration line of the Shimensi deposit (b) (modified after Xiang et al.,2015)

1—Quaternary; 2—Neoproterozoic granodiorite; 3—Porphyritic biotite granite of Yanshanian period; 4—Fine-grained biotite granite of Yanshanian period; 5—Granite porphyry of Yanshanian period; 6—Hydrothermal cryptoexplosion breccias; 7—Ore-bearing quartz vein; 8—Orebody of thick-vein type; 9—Orebody of veinlet-disseminated type; 10—Normal fault; 11—Reverse fault; 12—Geological boundary; 13—Sampling location

斜长石、石英及黑云母组成。细粒黑云母花岗岩呈小岩株状分布于矿床东南部,具细粒花岗结构,由钾长石、斜长石、石英及黑云母组成,该岩体呈脉状侵入新元古代花岗闪长岩和似斑状黑云母花岗岩中。花岗斑岩在矿床中部和西南零星产出,岩体形态不规则,呈岩枝或岩脉。岩石具斑状结构,斑晶为钾长石、斜长石、石英、黑云母,基质由石英和长石颗粒组成。

石门寺矿床构造发育,主要表现为韧性剪切带、断裂和节理3种形式,按走向可以分为NNE向、NEE向、NE向和NW向4组,为晋宁期NEE向构造体系和燕山期NNE向构造体系及其复合产物(项新葵等,2013a)。石门寺矿床北缘新元古代花岗闪长岩中,发育1组走向NEE、倾向SSE、倾角中等的韧性剪切带。矿床断裂以发育NW向为主,倾向大多为SW,少数为NE,倾角较陡(65°~85°),走向平缓,主要形成于燕山期。矿床节理大多等距(8~10 m)发育、平行分布,部分地段密集成带出现;成矿时期成矿流体沿多组节理和裂隙充填及交代,在燕山期岩体与新元古代岩体的内外接触带形成细(网)脉带型矿体或

在外接触带形成细脉浸染型矿体(项新葵等,2012a)。

石门寺矿床矿化类型主要为细脉浸染型、热液隐爆角砾岩型和石英脉型矿化,局部见云英岩型矿化(Mao et al.,2013;蒋少涌等,2015)。细脉浸染型矿体形成时代最早,呈似层状分布于矿床四周似斑状黑云母花岗岩体与新元古代岩体的内外接触带,其中,外接触带见厚大细脉浸染型矿体,矿化连续性好,内接触带矿体较薄且矿化连续性较差,以外接触带的白钨矿为主。热液隐爆角砾岩型矿体总体呈筒状,位于燕山期似斑状黑云母花岗岩岩株顶部并可延伸至新元古代花岗闪长岩岩基中,矿体矿物种类繁多且矿石矿物组合复杂,主要有黑钨矿、白钨矿、黄铜矿、辉钼矿等;矿体内的钨铜矿化在水平方向上连续性较好,铜矿化普遍较好。石英脉型矿体存在于燕山期岩体上部,围岩主要为新元古代花岗闪长岩,部分为燕山期中细粒黑云母花岗岩。该矿体形成时代最晚,切穿上述2类矿体及矿床全部岩石单元。多数石英脉厚度稳定,形态规则,脉壁平整,少数石英脉形态不规则赋存于燕山期花岗岩中,不同产状的石英脉共存及穿

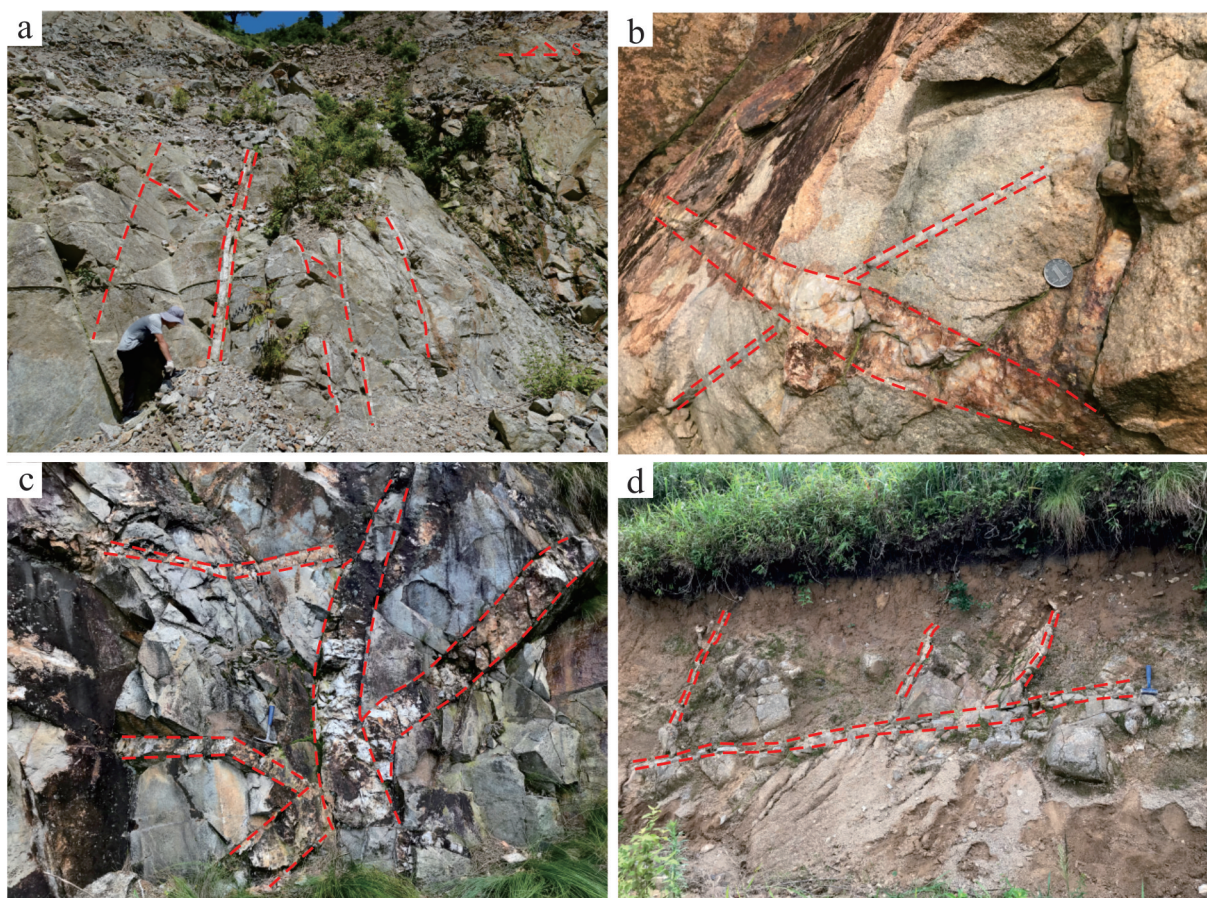


图3 石门寺矿床不同产状含石英脉

a. 平行的平直石英脉;b. 石英大脉切穿石英细脉;c. 不同产状石英脉穿切;d. 平缓石英脉切穿陡倾石英脉

Fig. 3 Different attitudes of ore-bearing quartz veins in the Shimensi deposit

a. Parallel straight quartz veins; b. Large quartz veins crosscut early small quartz veins; c. Quartz veins crosscutting early quartz veins; d. Gentle quartz veins offsetting steeply inclined quartz veins

切现象普遍存在(图3a~d)。被穿切的石英脉一般较细,石英脉两侧围岩蚀变较强,石英脉边界不清晰,晚期的脉体相对较宽,石英脉两侧围岩蚀变稍弱。石英脉矿体品位较高但矿化不连续,矿石矿物简单,以黑钨矿为主,白钨矿较少,伴生黄铜矿和辉钼矿等矿物(图4a~f)(项新葵等,2013a;蒋少涌等,2015;樊献科,2019)。石英大脉切穿其他石英脉和岩体,脉壁平直,与围岩界线清晰;大脉两侧蚀变较弱。因此,石英大脉形成时间应该较其他石英脉晚。

2 样品采集及测试方法

本文研究的白钨矿样品选自矿床石英脉型矿体,采样坐标为:东经 $114^{\circ}57'35''\sim 114^{\circ}57'45''$,北纬 $28^{\circ}57'24''\sim 28^{\circ}57'33''$,海拔为1140~1240 m。石英

脉矿体与岩体界线分明,石英呈烟灰色或灰白色。

本次共选取2件石英中-细脉($<5\text{ cm}$)样品和1件石英大脉($>5\text{ cm}$)样品进行白钨矿原位微区分析。样品特征如下,样品 sms-11(图4d)产自产状为 $280^{\circ}\angle 36^{\circ}$ 的石英中-细脉,脉宽约5 cm;样品中矿石矿物主要有白钨矿、黑钨矿、黄铜矿。样品 sms-66(图4e)产自产状为 $50^{\circ}\angle 72^{\circ}$ 的石英中-细脉,脉宽约3 cm,与燕山期似斑状黑云母花岗岩接触界限清晰;样品表面见少量白钨矿。sms-75样品(图4f)产自产状为 $90^{\circ}\angle 65^{\circ}$ 的石英大脉,脉宽约13 cm,脉两侧为新元古代花岗闪长岩。镜下研究观察发现,石英中-细脉2件样品的白钨矿与黑钨矿、黑云母、石英共生,而石英大脉样品中仅有石英和白钨矿(图4g~i)。根据野外地质产状,石英中-细脉2件样品(sms-11、sms-66)中形成的白钨矿时代较早,石英大脉样品

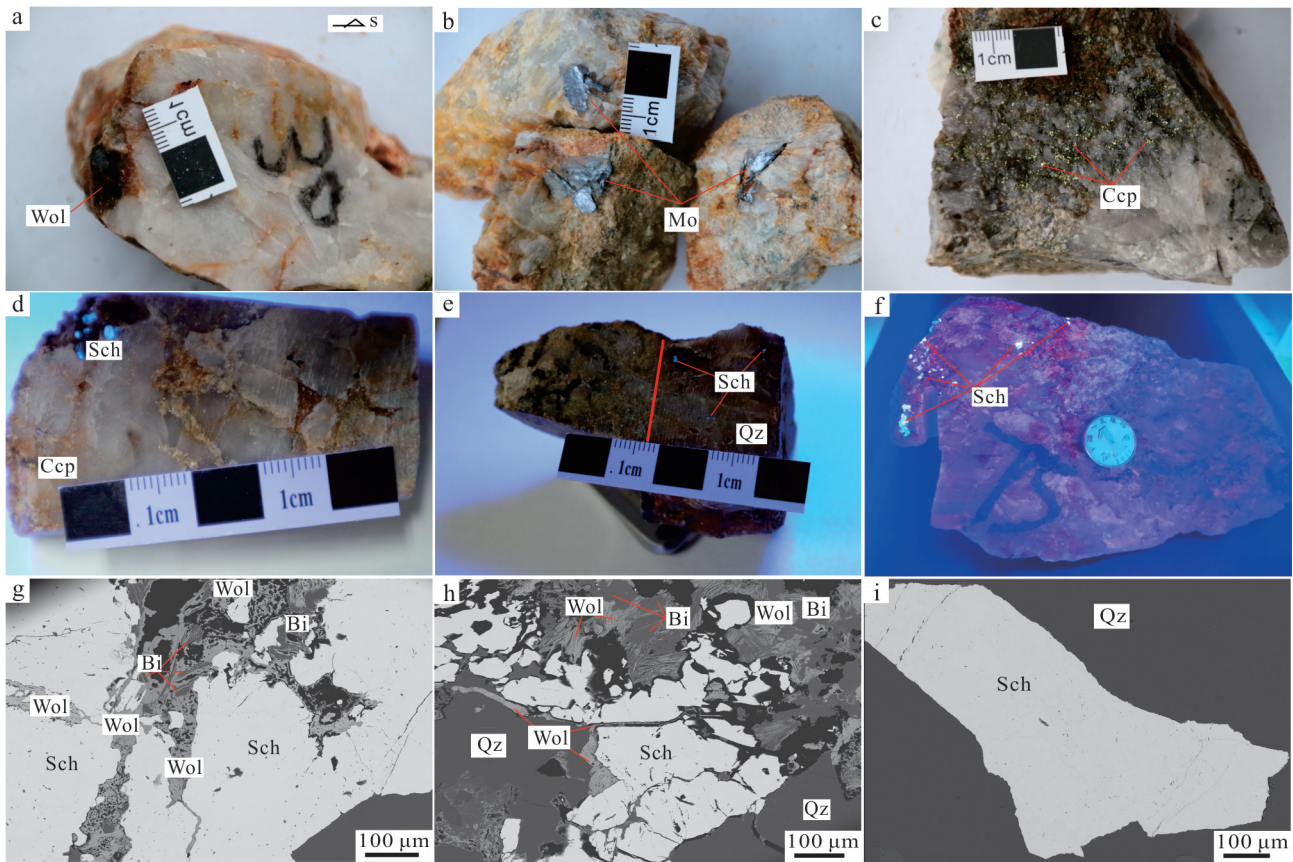


图4 石门寺矿床石英脉型矿石特征

a~c. 石英脉矿石照片;d~f. 荧光灯下样品照片;g. sms-11 样品薄片背散射图像;h. sms-66 样品薄片背散射图像;i. sms-75 样品薄片背散射图像
Sch—白钨矿;Wol—黑钨矿;Mo—辉钼矿;Ccp—黄铜矿;Bi—黑云母;Qz—石英

Fig. 4 Ore characteristics of quartz vein-type in the Shimensi deposit

a~c. Photograph of quartz-veins; d~f. Photograph of quartz veins under UV light; g. Backscattered electron (BSE) image of sms-11;
h. BSE image of sms-66; i. BSE image of sms-75

Sch—Scheelite; Wol—Wolframite; Mo—Molybdenite; Ccp—Chalcopyrite; Bi—Biotite; Qz—Quartz

(sms-75)中白钨矿形成时代较晚。在显微镜图像和背散射电子图像观察基础上,圈定分析的微区,然后利用LA-ICP-MS对白钨矿进行原位微区分析。

白钨矿原位微区分析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利用LA-ICP-MS分析完成。激光剥蚀系统为Coherent公司生产的193 nm准分子激光系统,ICP-MS为Agilent 7700x电感耦合等离子质谱仪。激光剥蚀过程中采用氦气作载气,由一个T型接头将氦气和氩气混合后进入ICP-MS中。激光分析过程中,激光工作参数为26 μm的束斑、5 Hz的脉冲频率和能量3 J/cm²。每个采集周期包括大约20 s的空白信号和70 s的样品信号。测试前,用NIST SRM610对ICP-MS性能进行优化,使仪器达到最佳的灵敏度、尽可能小的氧化物

产率(ThO/Th<0.3%)和低的背景值,每10个样品点分析后分析一次NIST SRM 610、NIST SRM612、USGS BIR-1G、USGS BHVO-2G和USGS BCR-2G,以校正电感耦合等离子体质谱仪信号漂移。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量)采用软件ICPMS DataCal (Liu et al., 2008)完成。矿物微量及稀土元素含量计算以Ca作为内标,标样SRM610作为外标,采用多外标、单内标的方法进行定量计算(Liu et al., 2008)。

3 分析结果

石门寺石英脉型白钨矿微量元素LA-ICP-MS

分析结果见表1。早、晚期白钨矿具有不同的微量元素组成。早期白钨矿微量元素中, $w(\text{Mo})$ 为 $(20.8\sim 77.3)\times 10^{-6}$,平均 51.2×10^{-6} ; $w(\text{Sn})$ 为 $(0.50\sim 13.1)\times 10^{-6}$,平均 2.80×10^{-6} ; $w(\text{Mn})$ 为 $(70.1\sim 125)\times 10^{-6}$,平均 88.5×10^{-6} ; $w(\text{Nb})$ 为 $(2.6\sim 114)\times 10^{-6}$,平均 19.9×10^{-6} ; $w(\text{Ta})$ 较低,为 $(0.04\sim 2.89)\times 10^{-6}$,平均 0.41×10^{-6} ; $w(\text{Sr})$ 为 $(179\sim 271)\times 10^{-6}$,平均 210×10^{-6} ; $w(\text{Rb})$ 为 $\sim 16.9\times 10^{-6}$,平均 2.92×10^{-6} ; $w(\text{Cr})$ 变化较大,为 $(0.69\sim 426)\times 10^{-6}$,平均 24.6×10^{-6} ; $w(\text{Y})$ 为 $(91\sim 431)\times 10^{-6}$,平均 256×10^{-6} ; $w(\text{Pb})$ 为 $(15.6\sim 37.3)\times 10^{-6}$,平均 20.3×10^{-6} ; $w(\text{Th})$ 变化较大,为 $(0.03\sim 15.3)\times 10^{-6}$,平均 3.22×10^{-6} ; $w(\text{U})$ 为 $(0.02\sim 7.00)\times 10^{-6}$,平均 1.12×10^{-6} 。

晚期白钨矿中,亲石元素 $w(\text{Sr})$ 较高,达 $(2620\sim 3520)\times 10^{-6}$,平均为 3080×10^{-6} ,远高于早期白钨矿、细脉浸染型白钨矿 $(23.1\sim 460)\times 10^{-6}$ (Sun et al., 2017; Zhang et al., 2018)以及华南地区与花岗岩有关的白钨矿; $w(\text{Mo})$ 较低,仅为 $(0.20\sim 1.01)\times 10^{-6}$,平均 0.63×10^{-6} ; $w(\text{Sn})$ 为 $(0.12\sim 3.09)\times 10^{-6}$,平均 0.72×10^{-6} ; $w(\text{Mn})$ 为 $(3.99\sim 38.9)\times 10^{-6}$,平均 9.8×10^{-6} ; $w(\text{Nb})$ 为 $(1.91\sim 3.26)\times 10^{-6}$,平均 2.59×10^{-6} ; $w(\text{Ta})$ 仅为 $(0.004\sim 0.06)\times 10^{-6}$,平均 0.03×10^{-6} ; $w(\text{Rb})$ 最高仅为 0.17×10^{-6} ,平均为 0.04×10^{-6} ; $w(\text{Cr})$ 变化大,为 $(4.7\sim 510)\times 10^{-6}$,平均 148×10^{-6} ; $w(\text{Y})$ 变化相对小,为 $(30.7\sim 173)\times 10^{-6}$,平均 75×10^{-6} ; $w(\text{Pb})$ 为 $(3.37\sim 7.5)\times 10^{-6}$,平均 5.4×10^{-6} ; $w(\text{Th})$ 变化较大为 $(0.02\sim 1.90)\times 10^{-6}$,平均 0.71×10^{-6} ; $w(\text{U})$ 为 $(0.05\sim 2.17)\times 10^{-6}$,平均 1.07×10^{-6} 。由早到晚,白钨矿中Sr、Cr含量升高,而Mo、Sn、Nb、Ta、Y、Pb、Th、U含量呈下降趋势。

白钨矿稀土元素测试分析结果见表2。石门寺石英脉型白钨矿REE含量变化范围较大,且早、晚期

白钨矿具有不同的稀土元素配分模式(图5a~c)。早期白钨矿REE含量较高,为 $(338\sim 1422)\times 10^{-6}$,平均 820×10^{-6} ; LREE为 $(287\sim 1192)\times 10^{-6}$,平均 680×10^{-6} ; HREE为 $(50\sim 265)\times 10^{-6}$,平均 144×10^{-6} 。LREE/HREE为2.62~6.7,平均5.0,反映轻、重稀土元素分馏程度的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为2.10~4.9,平均3.95,显示早期白钨矿轻稀土元素富集,且LREE与HREE之间分馏程度较小。 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值变化较大,为1.23~5.8,平均3.18, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 比值0.54~2.07,平均1.05。 δEu 值变化较大,为0.88~3.70,平均2.04,主要为 δEu 正异常; δCe 值为0.96~1.30,平均1.15,为Ce无异常或弱正异常。

晚期白钨矿REE为 $(81\sim 192)\times 10^{-6}$,平均 138×10^{-6} ,较早期白钨矿稀土元素含量显著降低; LREE为 $(49\sim 140)\times 10^{-6}$,平均 89×10^{-6} ; HREE为 $(27.5\sim 76)\times 10^{-6}$,平均 50×10^{-6} 。LREE/HREE为0.90~3.65,平均1.96, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为0.41~1.66,平均0.86,其轻、重稀土元素分馏不明显。 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为1.03~3.48,平均1.80, $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值在0.29~0.68,平均0.44,相对较低。 δEu 值为1.12~2.45,平均1.72,显示铕正异常; δCe 范围与早期白钨矿相似,为0.96~1.25,平均1.09,均略高于矿床花岗斑岩 δCe 均值(0.99) (项新葵等, 2012b)。

4 讨论

4.1 白钨矿稀土元素替换机制及其对分配系数的影响

在白钨矿晶格中, Ca^{2+} 与 W^{6+} 呈八次配位。前人关于 REE^{3+} 进入白钨矿的方式已有了深入研究(Nassau et al., 1963; Burt, 1989; Ghaderi et al., 1999; 彭建

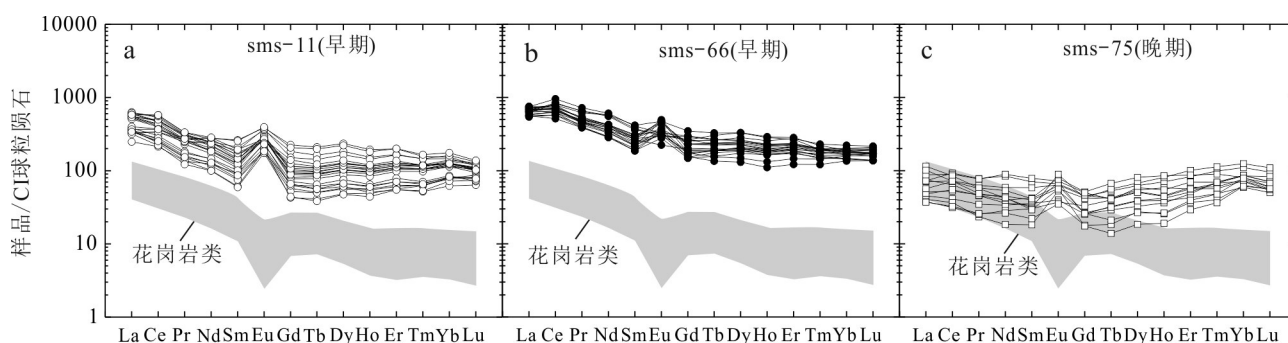


图5 石门寺矿床石英脉型白钨矿稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(标准化值据Sun et al., 1989)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of quartz vein-type scheelite in the Shimensi deposit (normalization values after Sun et al., 1989)

表1 石门寺矿床石英脉型白钨矿微量元素分析结果(w(B)/10⁻⁶)
 Table 1 Analytical results of trace elements in the Shimensi quartz vein-type scheelite deposit (w(B)/10⁻⁶)

组分	sms-11										sms-66																			
	5	6	7	8	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	26	27	28	29	30	31	32	33	39	2	3	4	5	6	10
Li	1.86	2.68	1.87	4.55	0.334	0.794	0.473	0.643	0.603	2.73	0.179	0.903	1.09	1.00	2.01	1.76	1.78	1.47	1.04	0.728	0.267	0.293	0.352	1.24	6.99	2.59	14.3	6.43	8.93	6.53
Na	2.70	4.61	6.03	17.9	5.28	3.13	5.46	6.90	4.67	4.80	7.99	17.1	4.73	19.9	3.15	4.44	4.52	2.90	3.04	4.28	5.18	2.92	8.87	14.3	32.4	55.7	31.3	101	110	139
Cr	3.38	4.58	6.19	5.91	12.1	1.69	7.62	3.23	25.1	14.6	6.81	3.01	38.4	8.86	21.2	23.4	13.1	4.39	4.54	20.4	4.47	5.56	5.96	9.27	2.47	1.27	13.4	52.4	16.8	11.2
Mn	90.0	86.2	87.1	101	99.0	96.6	94.7	87.9	86.5	86.3	76.4	78.4	78.0	85.4	79.7	70.1	72.7	76.8	71.0	82.5	70.4	82.4	96.3	92.7	109	84.8	124	75.4	73.5	80.8
Ni	0.300	0.030	0.213	-	-	0.250	0.122	-	0.286	0.531	0.266	-	-	-	0.151	0.426	-	0.127	0.172	0.008	0.409	-	0.268	-	0.928	0.173	0.720	0.138	-	0.297
Cu	0.546	0.541	0.446	0.054	0.087	0.171	0.030	-	0.139	0.171	0.008	-	0.375	0.198	0.660	0.009	0.209	0.369	0.126	0.365	0.197	0.002	0.125	0.264	6.67	0.093	5.41	0.265	0.057	0.032
Zn	0.343	0.194	0.190	0.127	-	0.102	0.273	0.043	0.142	0.297	-	0.207	0.211	0.344	0.122	-	0.191	0.056	0.032	0.162	0.097	0.031	0.182	0.023	11.3	0.121	3.49	0.194	0.220	0.438
Ga	0.076	0.199	0.128	0.151	0.027	0.026	0.010	0.020	0.049	0.056	0.031	0.042	0.057	0.090	0.101	0.016	0.098	0.029	0.035	0.063	0.019	0.023	0.032	0.013	2.17	-	1.13	0.023	0.010	0.041
Rb	3.32	3.85	2.54	3.63	0.007	-	0.037	0.101	0.269	1.82	0.051	0.122	0.280	0.464	2.79	0.401	1.36	1.89	1.86	0.548	0.448	0.034	0.073	0.074	15.1	0.041	7.49	0.206	0.095	0.051
Sr	201	191	193	182	187	189	179	212	193	193	192	192	193	191	188	243	237	242	237	200	239	201	185	186	179	271	248	239	236	242
Y	214	245	243	115	106	133	112	222	252	226	208	226	240	241	237	228	221	240	249	245	90.5	153	97.1	126	279	291	303	298	332	290
Zr	0.020	0.014	0.007	0.017	0.019	0.025	0.026	0.023	0.038	0.15	0.028	0.067	0.146	0.037	0.004	0.021	0.031	0.022	0.007	0.026	0.013	0.019	0.014	0.007	0.676	0.047	10.3	0.031	0.017	0.064
Nb	4.92	4.57	7.70	2.63	2.60	3.45	2.85	4.14	5.17	4.02	4.11	5.58	9.75	8.88	10.6	31.6	26.4	20.4	30.5	10.0	3.74	3.69	2.70	3.97	61.5	114	6.33	8.94	5.63	6.65
Mo	40.7	41.1	39.6	45.8	45.5	42.9	44.3	38.9	41.2	42.2	41.8	38.0	35.0	36.7	35.8	20.8	22.2	24.8	21.9	38.8	30.0	33.5	46.1	38.6	71.9	55.5	70.3	61.2	63.6	63.9
Cd	0.258	0.201	0.563	0.197	0.378	0.512	0.299	0.330	0.168	0.339	0.572	0.194	0.304	0.397	0.299	0.147	0.123	0.270	0.103	0.143	0.157	0.344	0.438	0.154	0.188	0.266	0.229	0.207	0.177	0.182
Sn	2.06	2.43	1.76	1.62	0.808	0.781	0.771	0.651	0.813	1.36	0.617	0.573	0.766	0.903	1.12	0.496	0.833	0.884	0.539	0.939	0.808	0.729	0.718	0.850	13.1	1.78	3.92	1.51	1.44	1.64
Hf	0.010	-	0.001	0.016	0.005	-	-	-	0.005	0.015	0.012	0.015	0.009	0.007	-	-	0.011	0.011	0.004	-	0.007	0.003	-	-	0.038	0.012	0.263	0.018	0.026	-
Ta	0.105	0.097	0.163	0.060	0.038	0.057	0.041	0.088	0.106	0.078	0.077	0.099	0.231	0.178	0.226	0.717	0.591	0.458	0.755	0.223	0.055	0.071	0.042	0.067	1.11	2.89	0.157	0.184	0.100	0.139
Bi	1.87	2.89	1.25	0.665	0.481	0.253	0.294	0.143	0.496	3.36	0.295	0.263	2.70	0.442	7.75	0.532	1.25	1.71	1.52	2.05	0.372	0.168	0.477	603	0.356	0.018	0.247	0.039	0.031	0.010
Pb	19.6	19.3	19.2	21.3	19.1	20.0	20.7	16.9	18.6	18.8	17.5	18.6	18.8	17.8	18.0	20.4	20.6	19.7	20.6	18.6	18.3	17.7	20.2	22.5	29.2	23.4	19.6	17.2	16.0	16.2
Th	0.436	0.312	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3	0.278	0.3
U	0.213	0.123	0.126	5.00	7.01	3.47	4.92	0.134	0.183	0.156	0.122	0.147	0.080	0.107	0.100	0.063	0.084	0.079	0.042	0.067	3.33	0.888	5.76	3.39	0.122	1.73	2.03	1.07	1.62	1.43

续表 1
Continued Table 1

组分	sms-66															sms-75														
	11	13	14	15	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	2	3	4	9	11	14	15	23	25	27	29	40	41			
Li	11.1	1.15	1.12	2.97	4.07	8.27	8.46	10.7	1.51	1.53	5.50	13.1	10.6	3.29	5.98	0.98	1.27	8.39	0.101	1.646	-	0.161	0.123	0.020	1.75	0.000	0.232			
Na	139	74.8	79.3	47.7	41.9	105	117	106	107	100	92.7	181	104	88.3	12.2	0.904	2.09	8.57	10.3	5.72	6.96	3.32	2.46	1.61	2.41	5.69	4.32			
Cr	2.42	11.7	10.65	24.3	41.3	43.4	0.69	24.8	13.9	3.62	3.19	426	122	2.55	45.1	80.8	129	198	363	382	513	116	4.73	8.90	13.0	17.4	52.4			
Mn	81.4	86.2	87.2	89.3	88.8	107	91.2	115	102	86.8	83.3	125	91.1	84.1	23.5	4.21	6.23	38.9	5.70	4.12	3.99	5.19	4.44	4.43	14.2	7.50	5.28			
Ni	0.200	-	-	0.042	0.688	0.622	0.131	0.796	0.829	0.262	-	2.59	-	0.266	0.090	0.46	-	0.74	0.15	0.079	0.41	0.28	-	0.17	0.17	0.36	-			
Cu	0.070	0.047	0.109	1.29	0.049	13.3	-	5.90	1.17	-	0.313	27.8	4.98	0.434	17.0	1.07	1.26	17.3	5.26	3.79	5.37	0.30	0.036	0.069	6.52	0.72	0.12			
Zn	0.002	0.036	0.016	1.04	0.837	3.59	0.820	3.61	0.640	0.391	0.925	8.78	7.44	0.162	6.68	0.92	0.78	9.14	1.33	2.00	1.39	0.42	0.15	0.12	3.13	0.66	0.25			
Ga	0.058	0.053	0.067	0.365	0.081	1.24	0.732	1.44	0.187	0.041	0.761	1.88	1.57	0.027	0.41	0.059	-	0.73	0.055	-	0.16	-	0.0047	0.0014	0.18	0.037	-			
Rb	0.056	0.223	0.143	3.93	0.615	11.4	6.30	16.9	1.24	0.042	6.96	16.8	14.5	0.528	0.092	0.019	-	0.168	0.018	0.020	0.054	-	0.042	-	0.015	0.015	0.016			
Sr	232	193	187	186	246	207	218	201	205	208	215	220	226	243	3100	3130	3450	3490	3020	2620	2720	3000	2890	2960	3040	3520	3070			
Y	320	294	402	373	323	386	312	354	288	244	415	431	280	373	72.9	91.6	53.3	68.3	158	173	123	47.2	47.4	30.7	45.7	37.1	31.9			
Zr	0.006	0.027	0.006	0.371	0.060	1.08	0.031	0.313	0.044	0.027	0.032	3.69	3.71	0.037	0.042	0.022	0.045	0.087	0.060	0.023	0.031	0.011	0.012	0.011	0.029	0.044	0.003			
Nb	9.63	68.5	85.1	84.1	21.5	12.3	6.80	15.5	18.6	16.8	31.3	52.2	26.1	11.9	2.80	2.69	3.26	3.13	2.75	2.51	2.49	2.43	2.40	1.91	2.09	2.93	2.30			
Mo	61.3	73.0	75.0	72.9	62.9	73.1	73.1	64.4	74.4	74.3	58.8	77.3	69.7	70.8	1.01	0.757	0.195	0.619	0.498	0.524	0.857	0.432	0.697	0.545	0.769	0.451	0.798			
Cd	0.231	0.185	0.147	0.196	0.169	0.077	0.240	0.189	0.130	0.210	0.073	0.150	0.063	0.086	0.590	0.015	0.746	0.161	0.132	-	0.325	0.102	0.085	0.179	0.117	0.013	0.089			
Sn	2.47	1.37	1.36	3.34	1.75	6.29	5.46	9.81	2.46	1.25	5.92	9.89	12.25	2.13	2.09	0.365	0.312	3.09	0.188	0.425	0.735	0.230	0.193	0.185	1.15	0.263	0.116			
Hf	0.004	0.021	0.020	-	0.009	0.056	0.008	0.029	-	-	-	0.093	0.043	-	0.018	-	0.041	-	0.085	0.030	-	0.007	-	-	0.002	-	0.015			
Ta	0.179	1.18	1.50	1.43	0.492	0.264	0.173	0.279	0.420	0.358	0.776	1.14	0.563	0.238	0.028	0.034	0.004	0.043	0.063	0.023	0.011	0.027	0.021	0.018	0.021	0.039	0.016			
Bi	0.012	0.012	0.007	0.063	0.055	0.375	0.011	0.215	0.032	0.010	0.009	0.869	0.187	0.021	0.125	0.094	0.091	0.264	0.242	0.193	0.204	0.076	0.032	0.033	0.054	0.063	0.046			
Pb	18.4	19.3	16.8	22.0	19.1	37.3	16.4	26.5	19.8	17.0	18.5	35.0	27.9	15.6	5.94	4.36	4.70	7.74	3.37	6.53	4.37	4.93	3.96	4.12	7.40	7.75	4.63			
Th	5.58	0.033	0.053	0.174	9.68	1.60	1.33	0.917	0.070	0.029	0.112	1.33	0.509	1.25	0.457	0.458	0.440	1.27	0.082	0.037	0.017	0.497	0.791	0.598	1.27	1.90	1.45			
U	1.09	0.023	0.055	0.073	1.75	0.669	0.356	0.348	0.025	0.016	0.021	0.553	0.236	0.450	0.93	1.14	0.24	0.85	0.323	0.057	0.049	0.945	1.35	1.73	1.59	2.17	1.82			

注:“-”为低于检测限。

表2 石门寺矿床石英脉型白钨矿稀土元素分析结果(w(B)/10⁻⁶)
Table 2 Analytical results of REE in the Shimensi quartz vein-type scheelite deposit (w(B)/10⁻⁶)

组分	sms-11											sms-66																	
	5	6	7	8	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	26	27	28	29	30	31	32	33	39	2	3	4	5	6
La	127	143	132	86.2	84.9	90.4	81.6	124	149	142	120	130	128	146	138	76.7	78.9	94.3	87.2	138	58.7	80.5	75.3	80.8	151	156	133	136	134
Ce	261	293	292	162	146	184	152	252	324	285	242	266	305	339	352	207	205	227	225	351	130	170	135	155	439	382	314	394	351
Pr	25.2	27.7	29.4	15.2	13.0	17.3	14.2	23.7	29.1	25.2	21.8	24.0	28.3	29.9	31.2	24.8	23.3	24.0	26.0	31.8	12.8	16.5	11.7	14.5	51.5	37.6	46.2	36.9	
Nd	94.3	102.0	114	59.2	47.0	66.8	54.4	89.2	104.6	86.7	79.8	86.1	115	114	126	129	116	111	131	133	57.5	67.9	46.7	60.0	197	136	132	190	135
Sm	20.4	21.3	24.9	12.0	9.41	13.9	11.5	19.3	21.8	17.6	16.7	18.8	25.1	22.4	26.7	40.1	32.0	28.8	39.0	29.7	14.0	15.5	9.09	13.3	40.5	28.7	28.5	42.7	30.5
Eu	15.3	17.7	16.6	11.1	11.2	11.8	10.6	15.7	17.6	17.6	16.5	15.5	14.9	15.3	15.2	22.4	20.8	21.6	22.9	15.7	13.9	13.3	10.13	10.7	13.0	16.1	19.7	21.8	19.3
Gd	19.3	20.1	23.3	11.7	8.80	13.1	10.7	18.9	21.2	16.5	15.9	18.2	23.6	22.0	25.7	46.2	37.4	31.0	42.4	28.8	12.9	14.6	9.03	13.6	39.9	30.3	31.4	47.4	34.6
Tb	3.42	3.58	4.12	1.89	1.54	2.31	1.87	3.39	3.68	3.12	2.91	3.25	4.09	3.92	4.26	7.85	6.09	5.33	7.40	4.59	2.09	2.43	1.44	2.10	7.02	5.86	6.52	8.32	7.00
Dy	26.1	28.2	31.4	14.8	12.2	16.9	14.3	25.6	28.3	24.4	22.4	26.3	31.7	29.7	32.4	59.7	46.6	41.9	56.3	35.1	15.4	19.2	12.1	17.0	47.7	43.8	47.2	57.1	52.5
Ho	5.33	5.81	6.46	3.19	2.77	3.52	3.09	5.54	5.92	5.12	4.73	5.44	6.54	6.13	6.52	11.0	8.64	8.09	10.3	6.76	2.85	3.67	2.50	3.40	9.24	9.27	10.08	11.32	11.01
Er	17.7	19.4	21.3	10.50	9.34	11.6	10.07	18.2	19.2	17.2	16.1	18.4	21.1	20.3	21.1	32.9	27.5	27.1	33.0	22.6	9.12	13.0	9.10	11.7	28.4	29.3	32.2	34.7	35.8
Tm	2.64	2.91	3.02	1.60	1.58	1.72	1.61	2.67	3.07	2.66	2.49	2.69	3.06	2.88	2.99	4.00	3.70	3.72	4.23	3.00	1.32	1.80	1.36	1.67	3.86	4.35	4.74	4.58	5.03
Yb	19.3	22.9	21.5	13.6	13.5	13.6	13.1	19.9	23.7	21.3	19.3	20.4	21.2	21.7	21.2	26.2	24.8	27.4	29.8	21.2	10.58	14.5	12.20	14.1	24.5	31.0	31.7	28.0	33.9
Lu	2.40	3.07	2.81	2.01	2.21	2.06	2.06	2.59	3.25	2.77	2.66	2.53	2.69	2.73	2.64	3.04	2.97	3.35	3.50	2.60	1.62	1.81	1.88	1.97	3.48	4.84	5.02	4.27	5.27
ΣREE	639	710	723	405	363	449	381	620	755	667	583	637	729	777	806	692	634	654	718	824	343	435	338	400	1055	916	833	1026	892
LREE	543	604	609	345	312	385	324	524	647	574	497	540	615	667	689	501	476	506	531	699	287	364	288	334	891	757	664	830	707
HREE	96.2	106	114	59.3	52.0	64.9	56.8	96.7	108	93.1	86.5	97.2	114	109	117	191	158	148	187	125	55.9	70.9	49.6	65.5	164	159	169	196	185
LREE/HREE	5.64	5.70	5.34	5.82	5.99	5.93	5.71	5.42	5.97	6.16	5.74	5.56	5.40	6.10	5.90	2.62	3.02	3.42	2.84	5.61	5.14	5.13	5.81	5.10	5.43	4.77	3.93	4.24	3.82
(La/Yb) _N	4.70	4.47	4.40	4.53	4.51	4.76	4.48	4.47	4.52	4.77	4.47	4.55	4.31	4.84	4.69	2.10	2.28	2.47	2.10	4.65	3.98	3.99	4.43	4.12	4.41	3.62	3.00	3.47	2.83
δEu	2.33	2.58	2.07	2.83	3.70	2.63	2.86	2.49	2.47	3.10	3.05	2.53	1.84	2.08	1.76	1.58	1.83	2.20	1.71	1.61	3.10	2.67	3.38	2.42	0.98	1.66	2.00	1.48	1.81
δCe	1.07	1.07	1.10	1.01	0.96	1.07	1.01	1.07	1.13	1.08	1.07	1.09	1.19	1.19	1.26	1.16	1.16	1.14	1.15	1.26	1.12	1.08	1.00	1.02	1.22	1.18	1.09	1.22	1.20

续表 2
Continued Table 2

组分	sms-66																				sms-75									
	10	11	13	14	15	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	2	3	4	9	11	14	15	23	25	27	29	40			
La	128	178	153	177	146	164	170	165	141	172	157	175	149	162	162	17.7	16.8	10.7	12.1	11.3	13.4	9.63	17.2	8.94	8.75	20.8	27.2			
Ce	354	448	515	583	506	480	461	428	380	477	433	434	400	423	416	39.5	44.1	25.3	32.2	33.5	43.4	22.4	56.6	19.1	19.9	54.4	51.8			
Pr	39.8	49.2	61.6	68.6	62.1	58.7	49.0	44.7	43.5	48.6	43.9	43.6	47.0	42.8	41.9	4.31	5.97	3.29	4.43	4.35	5.42	2.23	7.39	2.40	2.46	7.30	5.50			
Nd	153	197	259	283	265	270	198	180	179	183	166	166	198	166	156	16.8	27.5	15.8	20.9	18.4	19.7	8.57	39.2	13.3	12.3	41.6	24.9			
Sm	33.2	43.8	54.9	61.9	57.9	63.7	46.0	40.5	43.9	37.5	34.0	41.9	47.4	36.3	33.4	5.15	8.95	5.45	6.08	6.47	4.74	2.78	10.8	4.61	3.38	12.0	6.33			
Eu	21.1	25.4	18.3	18.9	17.1	27.4	26.4	28.7	26.9	19.2	17.9	17.4	20.0	17.7	27.6	3.98	3.70	2.30	3.30	4.58	5.16	3.07	3.83	2.16	2.03	4.18	3.61			
Gd	36.1	47.1	53.4	61.1	59.7	71.4	47.8	41.3	46.8	35.7	32.0	54.1	53.1	38.5	36.5	5.23	9.24	5.24	8.59	10.5	8.54	5.44	9.51	6.78	3.68	10.2	5.32			
Tb	6.95	8.83	8.73	10.00	9.84	12.2	8.63	7.39	8.87	5.78	5.04	11.3	9.66	7.17	6.94	1.09	1.97	1.21	2.09	2.51	1.60	1.18	1.55	1.48	0.69	1.53	0.78			
Dy	50.9	63.5	57.1	66.3	65.9	83.2	59.8	49.8	62.7	37.6	33.2	84.0	71.6	50.7	52.8	8.24	15.8	9.93	17.2	20.5	13.8	9.77	13.1	14.9	7.00	12.8	6.76			
Ho	10.46	12.76	10.90	12.86	13.04	16.0	11.97	10.04	12.39	7.47	6.27	16.4	14.5	9.75	10.59	2.05	3.97	2.37	4.58	4.83	3.29	2.20	2.57	3.09	1.45	2.51	1.49			
Er	32.9	37.8	31.2	38.8	38.6	44.3	37.1	31.2	37.5	24.0	20.2	46.7	45.3	29.2	34.5	7.96	13.6	8.45	16.7	14.4	9.28	7.05	9.80	11.5	6.08	9.33	6.49			
Tm	4.50	4.90	4.02	5.07	5.11	4.94	5.13	4.10	4.93	3.68	3.10	5.63	5.87	3.73	4.85	1.77	2.52	1.73	2.88	2.28	1.72	1.23	1.54	1.77	1.02	1.45	1.21			
Yb	29.6	30.4	24.7	31.2	30.2	28.5	34.0	27.7	32.7	27.0	23.1	32.2	37.6	25.0	32.9	14.6	18.7	14.4	21.1	13.7	12.1	10.0	13.0	14.7	10.7	12.4	13.3			
Lu	4.38	4.45	3.51	4.45	4.37	4.04	5.19	4.38	4.94	4.03	3.49	4.24	5.46	3.51	4.68	1.78	2.43	2.11	2.78	1.52	1.37	1.27	1.51	1.79	1.40	1.43	1.71			
ΣREE	905	1152	1256	1422	1281	1329	1161	1062	1025	1083	978	1132	1104	1015	1021	130	175	108	155	149	144	86.8	188	107	80.8	192	156			
LREE	729	942	1062	1192	1054	1064	951	886	814	938	852	877	861	847	837	87.4	107	62.8	79.0	78.7	91.8	48.6	135	50.5	48.8	140	119			
HREE	176	210	194	230	227	265	210	176	211	145	126	255	243	168	184	42.7	68.2	45.5	75.9	70.3	51.7	38.2	52.5	56.0	32.0	51.6	37.1			
LREE/HREE	4.15	4.49	5.49	5.19	4.65	4.02	4.54	5.04	3.86	6.46	6.74	3.45	3.54	5.05	4.56	2.05	1.57	1.38	1.04	1.12	1.78	1.27	2.57	0.901	1.52	2.72	3.22			
(La/Yb) _N	3.11	4.21	4.45	4.05	3.47	4.12	3.59	4.29	3.09	4.58	4.87	3.90	2.84	4.64	3.54	0.867	0.644	0.531	0.410	0.593	0.798	0.689	0.955	0.436	0.586	1.205	1.460			
δEu	1.85	1.70	1.02	0.93	0.88	1.24	1.71	2.12	1.80	1.58	1.64	1.12	1.21	1.44	2.40	2.32	1.23	1.30	1.40	1.69	2.45	2.37	1.13	1.18	1.75	1.12	1.85			
δCe	1.20	1.15	1.30	1.30	1.30	1.20	1.22	1.20	1.18	1.26	1.26	1.18	1.16	1.22	1.21	1.08	1.08	1.04	1.08	1.17	1.25	1.14	1.23	0.993	1.03	1.08	0.981			

注:比值单位为1。

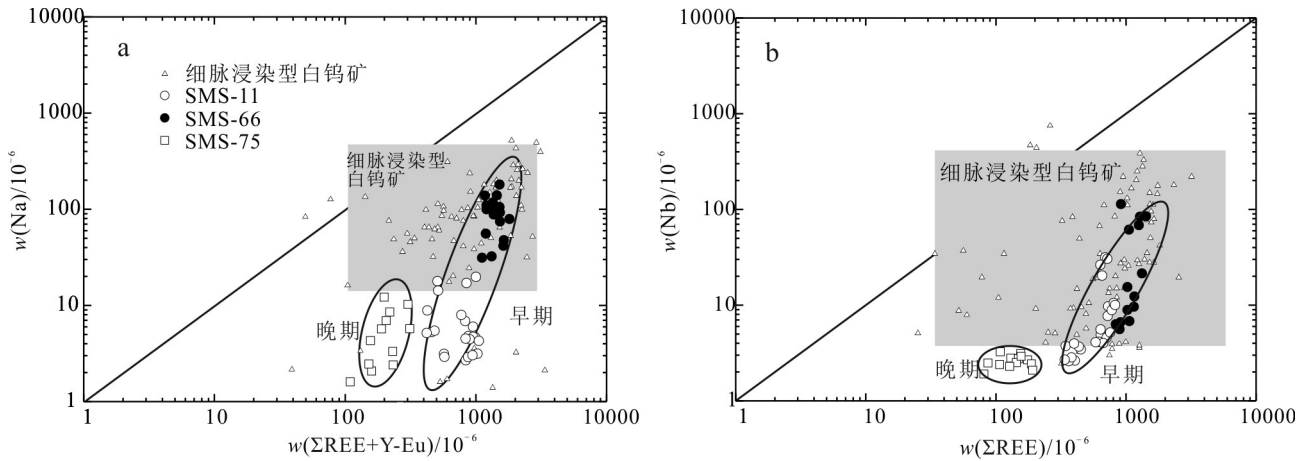


图6 石门寺钨矿床白钨矿 Σ REE-Na图(a)和白钨矿 Σ REE-Nb图(b)

Fig. 6 Binary diagram of Σ REE versus Na for Shimensi scheelite (a) and binary diagram of Σ REE versus Nb Shimensi scheelite (b)

堂等,2005;熊德信等,2006;Sun et al.,2017;叶霖等,2018),其置换方式主要有以下3种: $2\text{Ca}^{2+}=\text{REE}^{3+}+\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}+\text{W}^{6+}=\text{REE}^{3+}+\text{Nb}^{5+}$ 和 $3\text{Ca}^{2+}=2\text{REE}^{3+}+\square\text{Ca}$ (Ca^{2+} 的空位)(Ghaderi et al.,1999;Brugger et al.,2000)。其中, Na^{+} 替换发生在富Na贫Ca的流体条件下, REE^{3+} 和 Na^{+} 替换 Ca^{2+} 时,稀土元素的替换能力相似,因此分配系数也类似,白钨矿的稀土元素配分模式与流体相同; Nb^{5+} 替换指示了富Nb的条件,由于离子半径的影响,重稀土元素在Nb替换时具有更高的分配系数,因此,结晶的白钨矿中的轻稀土元素会相对亏损,而重稀土元素相对富集(Ghaderi et al.,1999); Ca^{2+} 空位替换是白钨矿中稀土元素的主要替换方式,在这种替换条件下,中稀土元素具有最高的分配系数(Brugger et al.,2000)。

此外,由于Eu是变价元素, Eu^{2+} 的离子半径较大, Eu^{2+} 的替换主要是 $3\text{Ca}^{2+}=2\text{REE}^{3+}+\square\text{Ca}$ (Ca^{2+} 的空位)替换机制;而 Eu^{3+} 的分配则可以服从于 $2\text{Ca}^{2+}=\text{REE}^{3+}+\text{Na}^{+}$ 等替换机制(Ghaderi et al.,1999;熊德信等,2006)。因此, Eu^{3+} 的分配系数和其他 REE^{3+} 类似,而 Eu^{2+} 的分配系数则远小于 REE^{3+} 。白钨矿中的Eu的总体分配系数介于 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 之间。

Sun等(2017)对石门寺钨矿细脉浸染型白钨矿研究认为,其 REE^{3+} 置换 Ca^{2+} 的机制主要为 $3\text{Ca}^{2+}=2\text{REE}^{3+}+\square\text{Ca}$ 。本次研究的石门寺矿床不同石英脉型白钨矿测试数据(表1,表2)显示,虽然早期白钨矿的Na、Nb含量相对 Σ REE较低,但具有明显的相关性(图6a,b),因此,早期岩浆热液中也可能存在部分 REE^{3+} 是以 $2\text{Ca}^{2+}=\text{REE}^{3+}+\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}+\text{W}^{6+}=\text{REE}^{3+}+$

Nb^{5+} 方式置换 Ca^{2+} 进入白钨矿。晚期白钨矿具低Na和Nb含量、低 Σ REE以及较水平的REE配分曲线的特征,与Ghaderi等(1999)研究的西澳Kalgoor-Norsman地区太古代热液金矿中II型白钨矿特征一致,表明晚期白钨矿形成过程中REE主要是以 $3\text{Ca}^{2+}=2\text{REE}^{3+}+\square\text{Ca}$ (Ca^{2+} 的空位)方式置换。因此,无论是早期还是晚期的白钨矿,其稀土元素均已经发生分异,不能直接用稀土元素配分曲线来反映成矿流体中稀土元素的配分模式。

4.2 成矿流体来源

白钨矿中的微量元素组成也能够示踪成矿流体的来源和演化过程(Sun et al.,2017;Zhang et al.,2018)。高温的岩浆热液往往具有较高的Mo、Sn、Nb、Ta等元素(Eugster et al.,1985)。中-细脉中的白钨矿,具有较高的Mo、Sn、Nb、Ta等元素,与大湖塘矿区岩浆热液成因的细脉浸染型矿白钨矿的Mo、Sn、Nb和Ta等含量相似(图7a~d),说明了高温热液的成因。不同来源的成矿流体形成的热液矿物具有不同的REE含量和配分模式(Ghaderi et al.,1999;Brugger et al.,2000;Song et al.,2014),因此,REE特征可用于追踪成矿流体的来源(Sun et al.,2017;Li et al.,2018;Zhang et al.,2018;Zhao et al.,2018)。石英中-细脉中的早期白钨矿球粒陨石标准化配分曲线与矿床花岗岩类球粒陨石标准化配分曲线均为轻稀土元素富集型(图5a,b),也暗示了石英脉型矿化早期流体可能与花岗岩有关。

地质产状显示,石英脉型矿化的白钨矿晚于细脉浸染型矿化。细脉浸染型白钨矿成矿流体具高

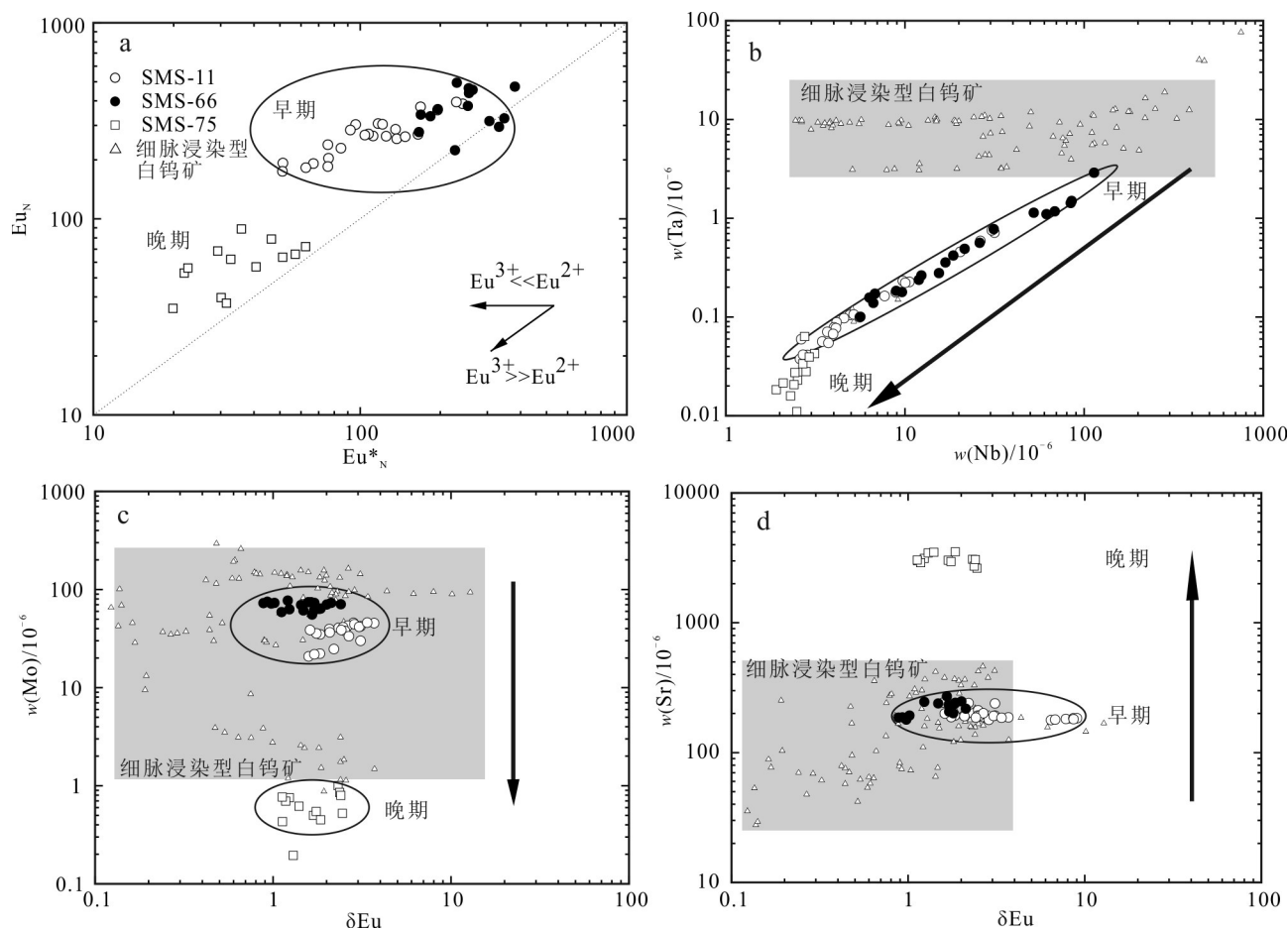


图7 石门寺矿床白钨矿微量元素图解

a. 白钨矿 Eu_N - Eu^*_N 图($Eu^*_N=(Sm_N*Gd_N)^{1/2}$); b. 白钨矿 Nb-Ta图; c. 白钨矿 δEu -Mo图; d. 白钨矿 δEu -Sr图(细脉浸染型白钨矿数据引自 Sun et al.,2017;Zhang et al.,2018)

Fig. 7 Diagram of trace elements in scheelite from the Shimensi deposit

a. Scheelite Eu_N - Eu^*_N diagram ($Eu^*_N=(Sm_N*Gd_N)^{1/2}$); b. Scheelite Nb-Ta diagram; c. Shimensi scheelite δEu -Mo diagram; d. Shimensi scheelite δEu -Sr diagram (scheelite of veinlet-disseminated type values after Sun et al.,2017; Zhang et al.,2018)

REE、Nb、Ta 及 δEu 负异常特征 (Sun et al., 2017; Zhang et al., 2018)。虽然石英脉型早期白钨矿与细脉浸染型白钨矿具相似的微量元素组成特征,其 Mo、Nb、Ta、Sr 含量大致相符(图 7b~d),这些早期白钨矿具有显著的 Eu 正异常特征,无法通过形成细脉浸染型矿化的流体演化形成。相应的,成矿流体运移过程中与新元古代花岗闪长岩发生显著水-岩反应,花岗闪长岩中斜长石被蚀变为绢云母,可能为成矿流体提供了大量 Eu,导致成矿流体中具有较高的 Eu 含量。这些特征指示,形成石英脉型早期白钨矿的成矿流体与形成细脉浸染型白钨矿的成矿流体可能没有成因关系,而是一期独立成矿作用的产物。

4.3 成矿流体演化

石门寺矿床石英脉型早、晚期白钨矿的球粒陨

石稀土元素配分模式明显不同(图 5):早期白钨矿的稀土元素球粒陨石配分曲线与矿床花岗岩相似,均为右倾型曲线(图 5a、b),显示 LREE 富集,而晚期白钨矿稀土元素球粒陨石配分曲线不同于早期白钨矿,为平坦型曲线,甚至显示出重稀土元素富集特征(图 5c)。早、晚期白钨矿轻、重稀土元素的分馏效应不明显, $(La/Yb)_N$ 均值为 3.95 和 0.86,均低于云南都龙锡锌矿床白钨矿(均值 13.5)以及赣东北朱溪钨矿床白钨矿(36~19984),也低于矿床花岗岩 $(La/Yb)_N$ 均值(12.8)(项新葵等, 2012b; 刘善宝等, 2017; 叶霖等, 2018)。早期白钨矿的 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 值均大于晚期白钨矿,指示从早期到晚期, LREE 及 HREE 分馏程度逐渐增高,由 LREE 富集转变为 HREE 富集。早期结晶的矿物富集某一部分稀土元素则会引

起流体中稀土元素的分异,使得流体中稀土元素的组成特征发生改变,从而导致后期沉淀的矿物呈现完全不同于前期沉淀矿物的稀土元素配分曲线(Brugger et al., 2000; 彭建堂等, 2010)。石门寺矿床石英脉中富集 LREE 的早期白钨矿结晶,显著降低了流体中轻稀土元素含量,导致晚期的白钨矿具有不同于早期白钨矿的稀土元素配分曲线,以相对平坦型的配分曲线为特征,与前人认为的早期沉淀矿物优先富集 LREE,后期矿物中富集 HREE 相符(SchÖNenberger et al., 2008)。

Eu 是一种变价元素,在还原性流体中主要为 Eu^{2+} ,而在氧化性流体中以 Eu^{3+} 存在。 Eu^{3+} 在白钨矿中具有与 Sm 和 Gd 相似的分配系数,而 Eu^{2+} 的分配系数则远小于 Sm 和 Gd,因此在氧化性流体中结晶的白钨矿 Eu 和 Sm、Gd 变化一致,而在还原性流体中, Eu 的变化与 Sm、Gd 不具有相关性(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2002)。 Eu^*_N 为根据 Sm、Gd 含量计算得到,因此, Eu_N 与 Eu^*_N 协变图解可以用来判断形成白钨矿的流体氧化还原状态。图 7a 显示,早期白钨矿中大部分测点大多沿着水平线分布,表明早期成矿流体中主要为 Eu^{2+} ;而晚期白钨矿数据虽然较分散,但 Eu_N 与 Eu^*_N 显示出正相关的关系,表明晚期白钨矿成矿流体中 Eu^{3+} 占主导地位。这样的变化特征说明了成矿流体由还原向氧化演化。前人研究了矿床不同类型及产状石英脉中石英 H-O 同位素组成和流体包裹体,认为早期成矿流体以岩浆热液为主,在流体演化过程中,岩浆热液与大气降水混合(阮昆等, 2015; 王辉等, 2015; 刘磊等, 2016)。由于大气降水通常比含钨岩浆流体更氧化(Li et al., 2018),使得晚期成矿流体氧逸度升高。细脉浸染型白钨矿中,稀土元素组成也表明 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 均存在(Sun et al., 2017)。此外,围岩中的新元古代花岗闪长岩(九岭岩体)也具有相对氧化的特征,在流体与该岩体相互作用过程中,也会导致演化的流体更加氧化。综上所述,石英脉型白钨矿早期到晚期成矿流体经历了从还原性流体向氧化性流体的转变且氧逸度升高,大气降水的加入和流体与相对氧化围岩的相互作用可能是成矿流体氧逸度变化的重要原因。值得注意的是, Eu 的总体分配系数低于其他稀土元素,中-细脉中的白钨矿中的 Eu 的正异常不可能是 Eu 的分配系数高造成的,而是成矿流体中具有 Eu 正异常的特征。石门寺成矿花岗岩具有 Eu 亏损的特征,因此其分异的流体也具有 Eu 亏损的特征,这与白钨矿成分反演的成矿

流体 Eu 正异常的特征是矛盾的。因此,在成矿流体演化早期,有额外的 Eu 正异常的源加入到成矿流体中。早期中-细脉伴随着新元古代花岗闪长岩的云英岩化和绢英岩化,在此蚀变过程中长石的分解可以为成矿流体提供了 Eu。早期白钨矿中具有 Eu 的正异常,说明长石分解对成矿流体在早期就有贡献。

由于 Mo 对环境的氧化还原敏感性,流体的氧化还原性对白钨矿中的 Mo 含量影响也较大(Hsu et al., 1973),氧化条件下 Mo^{6+} 可替换 W^{6+} 而导致 Mo 含量较高,而在还原环境中, Mo^{6+} 还原形成 Mo^{4+} 并沉淀形成辉钼矿,使白钨矿中的 Mo 含量降低(Rempel et al., 2009; Song et al., 2014)。石门寺矿床辉钼矿储量可观,且石英脉型早期白钨矿中 $w(\text{Mo})$ 最高仅为 77.3×10^{-6} ,与细脉浸染型矿化中和辉钼矿共生的白钨矿中的 Mo 含量相当,但是远低于赣东北朱溪白钨矿($w(\text{Mo})$ 为 2494×10^{-6})(刘善宝等, 2017),也暗示早期白钨矿成矿流体来源于还原性流体。成矿流体从早期到晚期是由还原性向氧化性转变的过程,如果成矿流体中的 Mo 含量保持不变,氧逸度升高会导致白钨矿中的 Mo 含量升高。石门寺矿床石英脉中早期到晚期白钨矿中 Mo 含量显著降低(图 7c),与氧逸度变化的影响相矛盾。因此,成矿流体的氧化还原状态并不是影响白钨矿中 Mo 含量高低的唯一因素。早期辉钼矿以及相对富 Mo 白钨矿的结晶显著降低成矿流体中的 Mo 含量,从而导致晚期成矿流体虽然相对氧化,但是白钨矿中 Mo 含量降低。

前人研究发现, Bi、Sn、Nb、Ta、W 等元素常富集于岩浆结晶分异晚期形成的高温岩浆热液中(Eugster et al., 1985)。由于这些元素与 W 在离子半径、离子电位或电负性等化学性质上近似,因此,在黑钨矿和白钨矿中以类质同象置换的方式得到一定程度的富集。这些元素在钨矿物中的含量与它们在岩浆热液中的浓度有关(刘英俊等, 1987; 马东升, 2009),并且由于这些元素在白钨矿结晶时倾向于分配到白钨矿中($D_{\text{scheelite/fluid}} > 1$),在流体中的含量会迅速降低。从早期白钨矿到晚期白钨矿 Sn、Mo、Nb 和 Ta 含量明显降低(图 7b、c),暗示了温度降低和辉钼矿及高 Mo、Nb、Ta 含量的白钨矿和黑钨矿的结晶进一步消耗了流体中的 Mo、Sn、Nb 和 Ta,从而造成晚期白钨矿中 Mo、Sn、Nb 和 Ta 含量低于早期白钨矿。

与高场强元素含量逐渐降低的趋势不同,晚期白钨矿 Sr 含量显著高于早期白钨矿及矿区细脉浸染型白钨矿(图 7d)。Sr 在白钨矿中为相容元素(Brug-

ger et al., 2000), 白钨矿的沉淀会导致流体中的 Sr 含量逐渐降低(Bai et al., 1999; Li et al., 2018), 因此, 在流体演化过程中 Sr 含量升高需要额外 Sr 的贡献。湖南沃西矿床发现富 Sr 的白钨矿($1450 \times 10^{-6} \sim 6810 \times 10^{-6}$), 及湖南木瓜园钨矿床第二阶段的白钨矿 Sr 含量也有显著升高($89.7 \times 10^{-6} \sim 910 \times 10^{-6}$), 这些高 Sr 含量的流体被认为是元古代富 Sr 地层热液淋滤的结果(Peng et al., 2003; Li et al., 2018)。虽然大湖塘矿田区域地层为新元古界双桥山群(修水组-安乐林组)浅变质岩, 在石门寺矿床, 燕山期岩体均侵位到新元古花岗闪长岩中, 因此地层中 Sr 的贡献有限。燕山期花岗岩和中-细石英脉与新元古代花岗闪长岩的接触带有显著的蚀变作用, 新元古代花岗闪长岩中富 Sr 斜长石在强烈的水岩相互作用过程中大量蚀变分解, 释放出 Ca 和 Sr 进入流体, 因此, 成矿流体在演化过程中 Sr 含量越来越高, 从而导致后期结晶形成的白钨矿中 Sr 含量升高。

综上所述, 石门寺石英脉型白钨矿成矿流体演化过程中随着大气降水的加入和流体-围岩相互作用导致早期还原性成矿流体转变为晚期氧化性流体, 且伴随着 REE、Mo、Sn、Nb、Ta 含量降低和 Sr 含量升高。

4.4 Y/Ho 分异作用对成矿流体的指示

由于 REE 和 Y 在白钨矿和流体之间的分配系数相似, 因此同期结晶的矿物中 Y/Ho 与 La/Ho 之间的比值变化具有相似性; 而不同期次的矿物由于流体成分有差异则会呈现负相关性(Bau et al., 1995)。石门寺石英脉型同期次白钨矿各测点显示, Y/Ho 与 La/Ho 比值表现出相似的变化趋势(图 8a)。其次, 恒定的 Y/Ho 比值是结晶环境稳定的表现, 故同期结晶的矿物在 Y/Ho-La/Ho 图中会呈现大致的水平分布

布(Bau et al., 1995), 而矿床早期白钨矿数据非水平分布, 且早期不同样品间的 Y/Ho 与 La/Ho 值存在一定差别, 但同一样品的数据较集中, 暗示了早期白钨矿结晶过程伴随着流体的不断演化; 而晚期白钨矿则相对于早期白钨矿在 Y/Ho-La/Ho 图(图 8a)中呈数据较分散现象。对于 Y/Ho-La/Ho 图中数据的分散, Bau 等(1995)认为可能是由于富含 LREE 相的部分丢失, 导致样品提供的 REE 分布信息不能反映热液体系初始的 LREE 特征(Bau et al., 1995), 同时, 晚期白钨矿中 REE 含量显著降低, 有些白钨矿中的 $w(\text{Ho})$ 甚至小于 1×10^{-6} , 会导致 Y/Ho 比值变化大, 晚期白钨矿正是由于此原因所导致其数据分散。

Y 与 Ho 之间的变化特征显示, 同期次白钨矿的 Y 与 Ho 之间变化具有正相关性(图 8b), 体现了 Y 与 Ho 之间一致的地球化学行为。但不同期次之间的相关性略有差异, 白钨矿的 Y/Ho 值变化很大。早期白钨矿 Y/Ho 值变化较大, $Y/Ho=20.2 \sim 44.1$, 均值为 33.5, 大多测点高于 28, 晚期白钨矿 $Y/Ho=14.9 \sim 55.7$, 大部分测点低于 28。早期到晚期白钨矿 Y/Ho 值变化逐渐减小, 暗示早期白钨矿中存在 Y 富集或 Ho 亏损, 晚期白钨矿中存在 Y 亏损或 Ho 富集(张东亮等, 2012), 早期到晚期成矿流体演化过程中 Y、Ho 分异程度降低。

虽然 Y 和 Ho 具有相同的价态、相似的离子半径, 但是络合 F^- 和 HCO_3^- 能力的差异会使得 Y 和 Ho 发生分异。当流体中存在 F^- 时, Y/Ho 比值大于 28 (球粒陨石 Y/Ho 平均值), 当流体中存在 HCO_3^- 时, Y/Ho 比值趋向于 < 28 。流体包裹体的拉曼分析显示, 大湖塘钨矿早期包裹体中气相成分主要是 CH_4 , 而晚期主要是 CH_4 和 CO_2 (刘磊等, 2016; 叶泽宇,

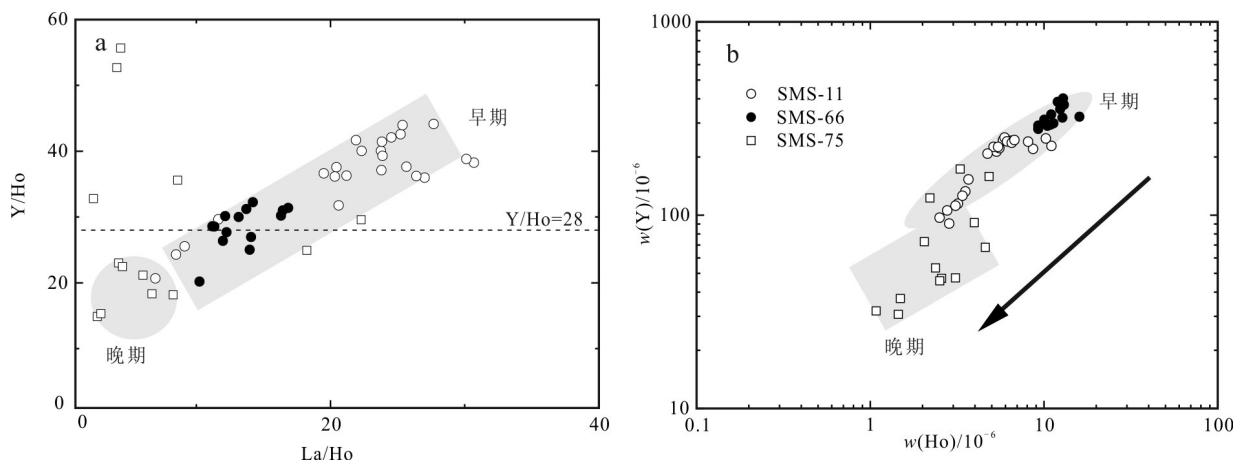


图 8 石门寺矿床白钨矿 Y/Ho-La/Ho(a)和 Y-Ho(b)图解

Fig. 8 Scheelite Y/Ho-La/Ho (a) and Y-Ho (b) diagram of the Shimensi deposit

2016)。因此,石门寺钨矿早、晚期白钨矿 Y/Ho 值的差异表明早期成矿流体可能富含 F^- , 相对亏损 HCO_3^- , 而晚期成矿流体则 F^- 相对亏损, 富含 HCO_3^- (Bau et al., 1995)。早期成矿流体演化到晚期成矿流体 F^- 相对亏损, 其可能由于萤石的结晶消耗部分 F^- , 以及在云英岩化和绢英岩化过程中消耗了 F^- , 从而造成晚期流体较早期亏损 F^- ; 晚期较氧化的大气降水的加入, 可能是流体中 HCO_3^- 升高的原因。

5 结论

(1) 白钨矿原位微区分析表明石门寺矿床石英脉型白钨矿形成于 2 个阶段, 成矿流体来源于花岗岩岩浆, 在流体演化过程晚期有少量大气降水以及新元古花岗岩闪长岩物质加入。

(2) 石门寺矿床石英脉型白钨矿成矿流体由早期还原性成矿流体演化为晚期氧化性流体, 伴随着 REE、Mo、Mn、Nb、Ta、F 含量降低及 Sr、 HCO_3^- 含量的升高。

(3) 石英脉型矿化和细脉浸染型矿化的成矿流体可能没有成因联系, 属于 2 个独立的成矿事件。石英脉型早期白钨矿沉淀后, 萤石、辉钨矿的结晶以及岩浆热液与围岩的反应对后期成矿流体的组成具有重要影响。

致谢 感谢中国地质科学院力学研究所陈柏林研究员, 高允博士和东华理工大学张勇博士对野外地质工作的指导和帮助; 感谢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激光微区实验室戴智慧博士和唐燕文博士对白钨矿原位分析的指导; 特别感谢冷成彪教授和审稿人提出的宝贵意见, 使笔者获益匪浅。

References

- Bai T B and Groos A F K V. 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7-8): 1117-1131.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare earth behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 119(2): 213-223.
- 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 & Petrology*, 139(3): 251-264.
- Brugger J, Maas R, Lahaye Y, McRae C, Ghaderi M, Costa S, Lambert D, Bateman R and Prince K. 2002. Origins of Nd-Sr-Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, western Australia[J]. *Chemical Geology*, 182(2): 203-225.
- 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(1-2): 26-33.
- Burt D M. 1989. Compositional and phase relations among rare earth elements[J]. *Reviews in Mineralogy*, 21: 259-307.
- Eugster B P and Wilson G A. 1985. Transport and deposition of ore-forming elements in hydrothermal systems associated with granites[C]. London: High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis. 87-98.
- Fan X K. 2019. Study on metallogenic mechanism of the giant Dahutang tungsten polymetallic ore field in Jiangxi Province, China (Dissertation for Doctoral Degree)[D]. Supervisor: Hou Z Q. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 206p (in Chinese with English abstract).
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H and Sylvester P J. 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.
- Hsu L C and Galli P E. 1973. Origin of the scheelite-powellite series of minerals[J]. *Econ. Geol.*, 68(5): 681-696.
- Huang L C and Jiang S Y. 2012. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and petrogenesis of the porphyric-like muscovite granite in the Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3887-3900.
- Huang L C and Jiang S Y. 2013. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of the tungsten-bearing porphyritic granite in the Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4323-4335 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Peng N J, Huang L C, Xu Y M, Zhan G L and Dan X H. 2015. Geological characteristic and ore genesis of the giant tungsten deposits from the Dahutang ore-concentrated district in northern Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(3): 639-655 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Lin L, Yu Z Z, Luo X H and Ding S H. 2006. The metallogenic prognosis of Dahutang tungsten ore field in Jiangxi[J]. *Journal of East China Institute of Technology*, (Supp.1): 139-142 (in Chinese).
- Liu J J, Xia F, Cong B H and Luo S X. 2016. Geochemical characteristics and source of ore forming material of the Shimensi tungsten deposit in Dahutang, Jiangxi Province[J]. *Energy Research and Management*, 3: 56-61 (in Chinese with English abstract).
- Liu L, Yan B, Wei W F, Yan H, Li J and Deng X W. 2016. Characteristics and significance of the fluid inclusions in quartz veins type ore bodies from Shimensi tungsten deposit, northern Jiangxi[J].

- Journal of Mineral Petrology, 36(3): 44-52(in Chinese with English abstract).
- Liu S B, Liu Z Q, Wang C H, Wang D H, Zhao Z and Hu Z H. 2017. Geochemical characteristics of REEs and trace elements and Sm-Nd dating of scheelite from the Zhuxi giant tungsten deposit in northeast Jiangxi[J]. Earth Science Frontiers, 24(5): 17-30(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J and Ma D S. 1987. Geochemistry of tungsten[M]. Beijing: Science Press. 1-232(in Chinese).
- 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(1-2): 34-43.
- Ma D S. 2009. Progress in research on geochemistry of tungsten[J]. Geological Journal of China Universities, 15(1): 19-34(in Chinese with English abstract).
- Mao Z H, Cheng Y B, Liu J, Yuan S D, Wu S H, Xiang X K and Luo X H. 2013. Geology and molybdenite Re-Os age of the Dahutang granite-related veinlets-disseminated tungsten ore field in the Jiangxin Province, China[J]. Ore Geology Reviews, 53(3): 422-433.
- Mao Z H, Liu J J, Mao J W, Deng J, Zhang F, Meng X Y, Xiong B K, Xiang X K and Luo X H. 2015. Geochronology and geochemistry of granitoids related to the giant Dahutang tungsten deposit, middle Yangtze River region, China: Implications for petrogenesis, geodynamic setting, and mineralization[J]. Gondwana Research, 28(2): 816-836.
- Nassau K and Loiacono G M. 1963. Calcium tungstate—III: Trivalent rare earth substitution[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 24(12): 1503-1510.
- Peng J T, Hu R Z and Zhao J H. 2003. The ore-forming fluid with a marked radiogenic $\sim(87)\text{Sr}$ signature from the Woxi Au-Sb-W deposit and its significant implications[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology Geochemistry, 22(3): 193-196.
- Peng J T, Hu R Z, Zhao J H, Fu Y Z and Yuan S D. 2005. Rare earth element (REE) geochemistry for scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan[J]. Geochimica, 34(2): 115-122(in Chinese with English abstract).
- Peng J T, Zhang D L, Hu R Z, Wu M J, Liu X M, Qi L and Yu Y G. 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, western Hunan and its geological implications[J]. Geological Review, 56(6): 810-819(in Chinese with English abstract).
- Rempel K U, Williams Jones A E and Migdisov A A. 2009. The partitioning of molybdenum between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370°C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(11): 3381-3392.
- Ruan K. 2014. Geochemical characteristics and ore genesis of Shimensi tungsten deposit in Dahutang (Dissertation for master degree)[D]. Supervisor: Pan J Y. Nanchang: East China Institute of Technology. 74p(in Chinese with English abstract).
- Ruan K, Pan J Y, Wu J Y, Xiang X K, Liu W Q and Li Z S. 2014. Geochemical characteristics and ore genesis of the Shimensi cryptoplastic breccia type tungsten deposit in Dahutang, Jiangxi Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 34(3): 633-641(in Chinese with English abstract).
- SchÖNenberger J, KÖHler J and Markl G. 2008. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland[J]. Chemical Geology, 247(1-2): 16-35.
- Shu L S. 2012. An analysis of principal features of tectonic evolution in South China Block[J]. Geological Bulletin of China, 31(7): 1035-1053(in Chinese with English abstract).
- Song G, Qin K, Li G, Evans N J 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(2-3): 303-317.
- 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(5): 1114-1128.
- Tomschi H P, Oberthür T, Saager R and Kramers J. 1986. Geochemical and mineralogical data on the genesis of the Mazowe gold field in the Harare Bindura greenstone belt, Zimbabwe[J]. Geocongress, 86: 345-348.
- Wang H, Feng C Y, Li D X, Xiang X K and Zhou J H. 2015. Sources of granitoids and ore-forming materials of Dahutang tungsten deposit in northern Jiangxi Province: Constraints from mineralogy and isotopic tracing[J]. Acta Petrologica Sinica, 31(3): 725-739.
- Xiang X K, Liu X M and Zhan G N. 2012a. Discovery of Shimensi super-large tungsten deposit and its prospecting significance in Dahutang area, Jiangxi Province[J]. Resources Survey and Environment, 33(3): 5-15(in Chinese with English abstract).
- Xiang X K, Chen M S, Zhan G N, Qian Z Y, Li H and Xu J H. 2012b. Metallogenic geological conditions of Shimensi tungsten-polymetallic deposit in North Jiangxi Province[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 27(2): 143-155(in Chinese with English abstract).
- Xiang X K, Wang P, Zhan G N, Sun D M, Zhong B, Qian Z Y and Tan R. 2013a. Geological characteristics of Shimensi tungsten polymetallic deposit in northern Jiangxi Province[J]. Mineral Deposits, 32(6): 1171-1187(in Chinese with English abstract).
- Xiang X K, Wang P, Sun D M and Zhong B. 2013b. Isotopic Geochemical characteristics of the Shimensi tungsten-polymetallic deposit in northern Jiangxi Province[J]. Acta Geoscientia Sinica, 34(3): 263-271(in Chinese with English abstract).
- Xiong D X, Sun X M, Shi G Y, Wang S W, Gao J F and Xue T. 2006. Trace elements, rare earth elements (REE) and Nd-Sr isotopic compositions in scheelites and their implications for the mineralization in Daping gold mine in Yunnan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 22(3): 733-741(in Chinese with English abstract).
- Ye L, Bao T, Liu Y P, He F, Wang X J, Zhang Q, Wang D P and Lan J B. 2018. The trace and rare earth elements in scheelites and their implication for the mineralization in Dulong Sn-Zn polymetal ore deposit, Yunnan Province[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 54(2): 31-44(in Chinese with English abstract).

- Ye Z Y. 2016. The Study of mineralization features and fluid metallogenetic process of the super-large tungsten deposit in Dahutang, northern Jiangxi(Dissertation for master degree) [D]. Supervisor: Hou Z Q. Beijing: China University of Geosciences. 55p(in Chinese with English abstract).
- Zhang D L, Peng J T, Fu Y Z and Peng G X. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 28(1):65-74(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, Liu N Q, Pan J Y and Yin H. 2019. Multi-mineralization stages of the Shimensi giant tungsten deposit of northwest Jiangxi—the application of cumulative frequency distribution in tungsten ore genesis and ore prospecting[J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 42(4): 334-341(in Chinese with English abstract).
- Zhang Z H. 2014. Research on metallization of the Dahutang tungsten multimetal field, JiangXi Province, China (Dissertation for Doctoral Degree) [D]. Supervisor: Ye T Z, Zhu X Y and Zhang D Q. Beijing: China University of Geosciences. 186p(in Chinese with English abstract).
- Zhao W, Zhou M F, Williams-Jones 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.
- Zhu Y S, Wang Q M, Zhang X H, Fang Y P and Xiao K Y. 1999. Some problems on division of metallogenic belts in China[J]. Geology and Prospecting, 35(4): 1-4(in Chinese with English abstract).
- 刘善宝, 刘战庆, 王成辉, 王登红, 赵正, 胡正华. 2017. 赣东北朱溪超大型钨矿床中白钨矿的稀土、微量元素地球化学特征及其Sm-Nd定年[J]. 地学前缘, 24(5): 17-30.
- 刘英俊, 马东升. 1987. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-232.
- 马东升. 2009. 钨的地球化学研究进展[J]. 高校地质学报, 15(1): 19-34.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 2005. 湘西沃溪金锦钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 34(2): 115-122.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪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, 56(6): 810-819.
- 阮昆. 2014. 大湖塘石门寺钨矿床地球化学特征及成因探讨(硕士论文)[D]. 导师: 潘家永. 南昌: 东华理工大学. 74页.
- 阮昆, 潘家永, 吴建勇, 项新葵, 刘文泉, 李钟枢. 2015. 江西大湖塘石门寺钨矿隐爆角砾岩型矿体地球化学特征与成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(3): 633-641.
- 舒良树. 2012. 华南构造演化的基本特征[J]. 地质通报, 31(7): 1035-1053.
- 王辉, 丰成友, 李大新, 项新葵, 周建厚. 2015. 赣北大湖塘钨矿成岩成矿物质来源的矿物学 and 同位素示踪研究[J]. 岩石学报, 31(3): 725-739.
- 项新葵, 刘显沐, 詹国年. 2012a. 江西省大湖塘石门寺矿区超大型钨矿的发现及找矿意义[J]. 资源调查与环境, 33(3): 5-15.
- 项新葵, 陈茂松, 詹国年, 钱振义, 李辉, 许建华. 2012b. 赣北石门寺矿区钨多金属矿床成矿地质条件[J]. 地质找矿论丛, 27(2): 143-155.
- 项新葵, 王朋, 詹国年, 孙德明, 钟波, 钱振义, 谭荣. 2013a. 赣北石门寺超大型钨多金属矿床地质特征[J]. 矿床地质, 32(6): 1171-1187.
- 项新葵, 王鹏, 孙德明, 钟波. 2013b. 赣北石门寺钨多金属矿床同位素地球化学研究[J]. 地球学报, 34(3): 263-271.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 高剑峰, 薛婷. 2006. 云南大坪金矿白钨矿微量元素、稀土元素和Sr-Nd同位素组成特征及其意义[J]. 岩石学报, 22(3): 733-741.
- 叶霖, 鲍谈, 刘玉平, 何芳, 王小娟, 张乾, 王大鹏, 蓝江波. 2018. 云南都龙锡钨矿床中白钨矿微量元素及稀土元素地球化学[J]. 南京大学学报(自然科学), 54(2): 31-44.
- 叶泽宇. 2016. 赣北大湖塘超大型钨矿床矿化特征与流体成矿作用研究(硕士论文) [D]. 导师: 侯增谦. 北京: 中国地质大学. 55页.
- 张东亮, 彭建堂, 符亚洲, 彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学[J]. 岩石学报, 28(1): 67-76.
- 张勇, 刘南庆, 潘家永, 尹浩. 2019. 赣西北石门寺超大型钨矿床多期成矿作用——累积概率格纸在钨矿成因及找矿中的应用[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 42(4): 334-341,367.
- 张志辉. 2014. 江西武宁县大湖塘钨多金属矿田成矿作用研究(博士论文)[D]. 导师: 叶天竺, 祝新友, 张德全. 北京: 中国地质大学. 186页.
- 朱裕生, 王全明, 张晓华, 方一平, 肖克炎. 1999. 中国成矿区带划分及有关问题[J]. 地质与勘探, 35(4): 1-4.

附中文参考文献

- 樊献科. 2019. 江西大湖塘超大型钨多金属矿田成矿机制研究(博士论文)[D]. 导师: 侯增谦. 北京: 中国地质科学院. 206页.
- 黄兰椿, 蒋少涌. 2012. 江西大湖塘钨矿床似斑状白云母花岗岩锆石U-Pb年代学、地球化学及成因研究[J]. 岩石学报, 28(12): 3887-3900.
- 黄兰椿, 蒋少涌. 2013. 江西大湖塘富钨花岗岩斑岩年代学、地球化学特征及成因研究[J]. 岩石学报, 29(12): 4323-4335.
- 蒋少涌, 彭宁俊, 黄兰椿, 徐耀明, 占岗乐, 但小华. 2015. 赣北大湖塘矿集区超大型钨矿地质特征及成因探讨[J]. 岩石学报, 31(3): 639-655.
- 林黎, 余忠珍, 罗小洪, 丁少辉. 2006. 江西大湖塘钨矿田成矿预测[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), (增刊): 139-142.
- 刘佳佳, 夏菲, 丛宝华, 罗嗣祥. 2016. 江西大湖塘石门寺钨矿硫同位素特征及成矿物质研究[J]. 能源研究与管理, 3: 56-61.
- 刘磊, 严冰, 魏文凤, 严寒, 李健, 邓小文. 2016. 赣北石门寺钨矿床石英英大脉型矿体流体包裹体特征及其研究意义[J]. 矿物岩石, 36(3): 44-52.