

湖南杏枫山钨矿床热液榍石的地球化学特征、U-Pb 定年及其地质意义*

吕沅峻^{1 2} 彭建堂^{1 3**} 蔡亚飞³

LV YuanJun^{1 2}, PENG JianTang^{1 3**} and CAI YaFei³

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 550002

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

3. 中南大学地球科学与信息物理学院, 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. College of Earth and Planetary Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. MOE Key Laboratory of Non-ferrous Metals Metallogenic Prediction, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China

2020-11-11 收稿, 2021-02-09 改回.

Lv YJ, Peng JT and Cai YF. 2021. Geochemical characteristics, U-Pb dating of hydrothermal titanite from the Xingfengshan tungsten deposit in Hunan Province and their geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 37(3): 830–846, doi: 10.18654/1000-0569/2021.03.12

Abstract The Xingfengshan skarn-type tungsten deposit, hosted in low grade metamorphic rocks, was discovered in Xiangzhong region recently. In this paper, major and trace element compositions, U-Pb dating of the hydrothermal titanite from the Xingfengshan skarn were analyzed by EPMA and LA-ICP-MS. The results show that the titanite possesses relatively low Σ REE, TiO₂ contents and Th/U ratio, and high Al₂O₃ and F contents, i. e., it belongs to typical hydrothermal titanite. The enrichment of W and depletion of Mo in the titanite suggest the hydrothermal fluid was rich in W and poor in Mo. The chondrite-normalized REE pattern of the titanite displays HREE enriched with obvious Ce and Eu positive anomalies, suggesting it formed under reduced environment. In-situ U-Pb dating of the titanite yields the intercept age of 215.2 ± 2.7Ma, indicating the skarn tungsten deposit formed synchronously with the adjacent Baimashan ilmenite-type granitoid. Based on geological and geochronological evidences, we conclude that the deposit was genetically related to Baimashan magmatic-hydrothermal event in Indosinian. Combined with previous research, it is revealed that tungsten mineralization in Xiangzhong region is closely associated with Indosinian reduced granitoid and is a part of Late Indosinian regional mineralization event that took place in the study region.

Key words Titanite; Xiangzhong; Skarn tungsten deposit; Xingfengshan; U-Pb dating

摘要 杏枫山钨矿床是湘中地区近年新发现的、产出浅变质岩系中的矽卡岩型钨矿。本文通过电子探针与 LA-ICP-MS 等技术手段,对杏枫山矿区矽卡岩中的热液榍石进行了主、微量元素组成以及 U-Pb 年代学研究。研究表明,榍石具有以下特征:(1) 较低的 Σ REE、TiO₂ 含量,极低的 Th/U,以及较高的 Al₂O₃ 和 F 含量,这些均为典型热液榍石的地球化学特征;(2) 富 W 而亏损 Mo,表明其形成的热液流体具有富 W 贫 Mo 的特征;(3) 稀土配分模式为左倾的、轻稀土显著亏损的重稀土富集型,正 Ce、Eu 异常表明其形成环境较为还原。此外,榍石原位 U-Pb 定年结果显示该矿形成于 215.2 ± 2.7Ma,与邻近白马山钛铁矿花岗岩形成的时间一致。基于地质及年代学证据,我们认为该矿的形成与白马山印支期的岩浆热液活动有关。结合前人的研究结果,我们发现湘中地区钨成矿与印支期还原性花岗质岩浆岩密切相关,为湘中印支晚期区域性成矿作用的产物。

关键词 榍石; 湘中; 矽卡岩钨矿; 杏枫山; LA-ICP-MS U-Pb 定年

中图法分类号 P578.47; P597.3; P618.67

* 本文受国家自然科学基金项目(41972090)和国家重点研发计划项目(2018YFC0603500)联合资助。

第一作者简介: 吕沅峻,男,1995年生,硕士生,地球化学专业, E-mail: lyj95gyig@163.com

** 通讯作者: 彭建堂,男,1968年生,研究员,主要从事矿床学及地球化学研究, E-mail: jtpeng@126.com

华南是世界上最大的钨成矿带,其中仅南岭地区储量就占世界钨储量的 54%(毛景文等,2007;Hu and Zhou,2012;Yuan *et al.* 2018,2019)。此外,位于该地区北侧的湘中金锑成矿带内亦发育有大量的钨矿床,该成矿带内钨矿常常与金锑矿化伴生出现,且矿化形式多样,包括石英脉型、层状矽卡岩型、斑岩型等(彭建堂等,2003,2008,2010;张龙升等,2014,2020;陕亮等,2019)。然而,不同于南岭地区的钨矿床,湘中钨矿的研究程度较低,很多钨矿的矿床成因和成矿机理、以及成矿与其他地质事件的关系,目前仍不太清楚。

近年新发现的杏枫山矽卡岩型钨矿位于湘中金锑成矿

带西侧(图 1)。初步研究显示,不同于传统的矽卡岩型矿床,杏枫山矿区的含钨矽卡岩均分布于浅变质岩系中,具有极高的钨品位(多在 0.5% 以上),并与石英脉型金矿共存,而矿区内未发现有明显的岩浆活动(彭建堂,2019)。这些特征表明该矿可能具有较为独特的成矿过程,是研究湘中一带钨矿成矿作用的理想对象,然而目前尚未获得该矿的准确成矿年龄,亦不清楚该矿形成的物理化学条件,这严重制约了我们对其矿床成因、成矿机理以及区域钨成矿事件的进一步认识。

榴石(CaTiSiO_5)是一种广泛分布于各类地质体中的矿

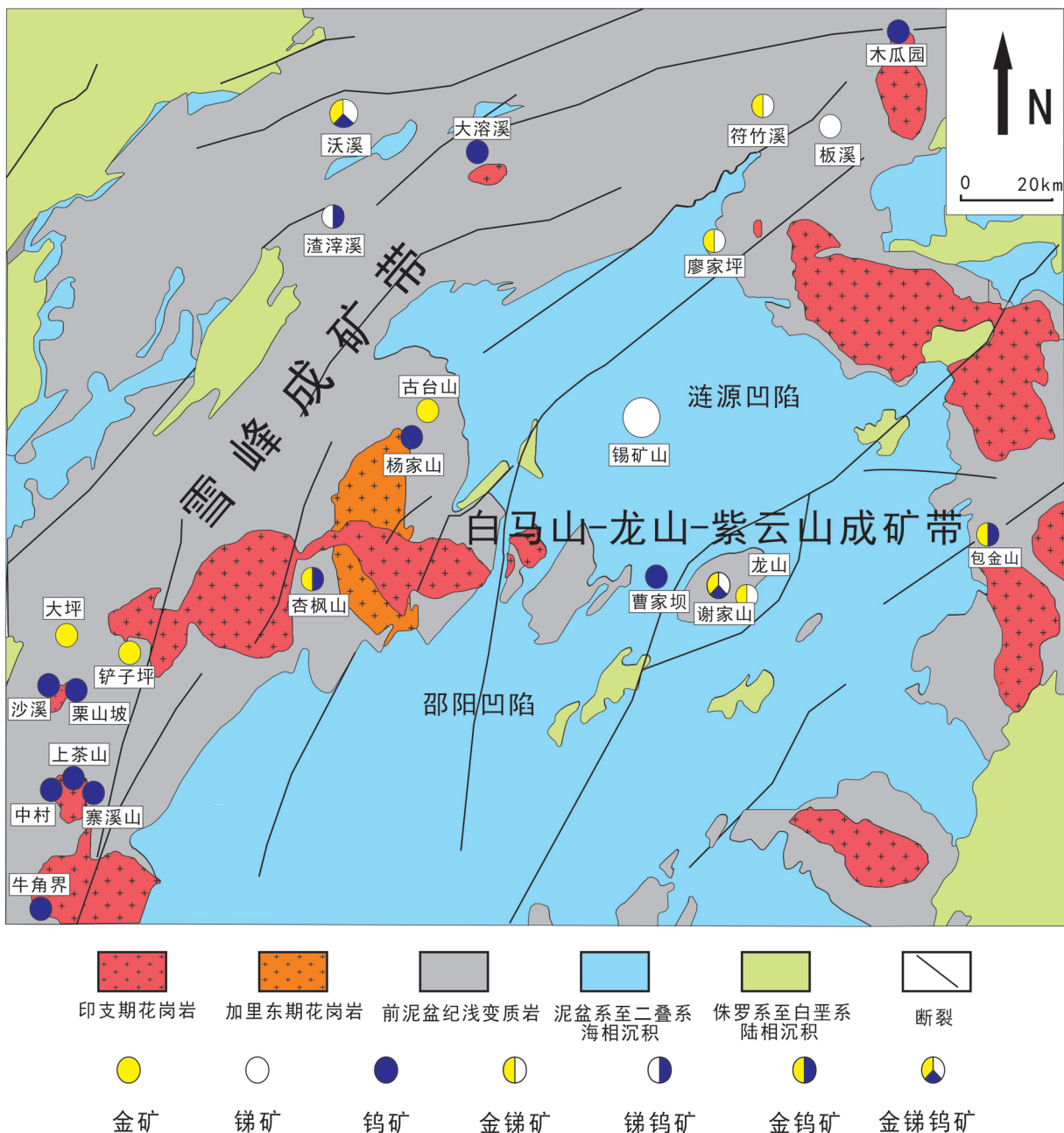


图 1 湘中地区矿床分布简图(据 Xie *et al.* 2019 改绘)

Fig.1 The sketch map of deposits distribution in Xiangzhong region(modified after Xie *et al.* 2019)

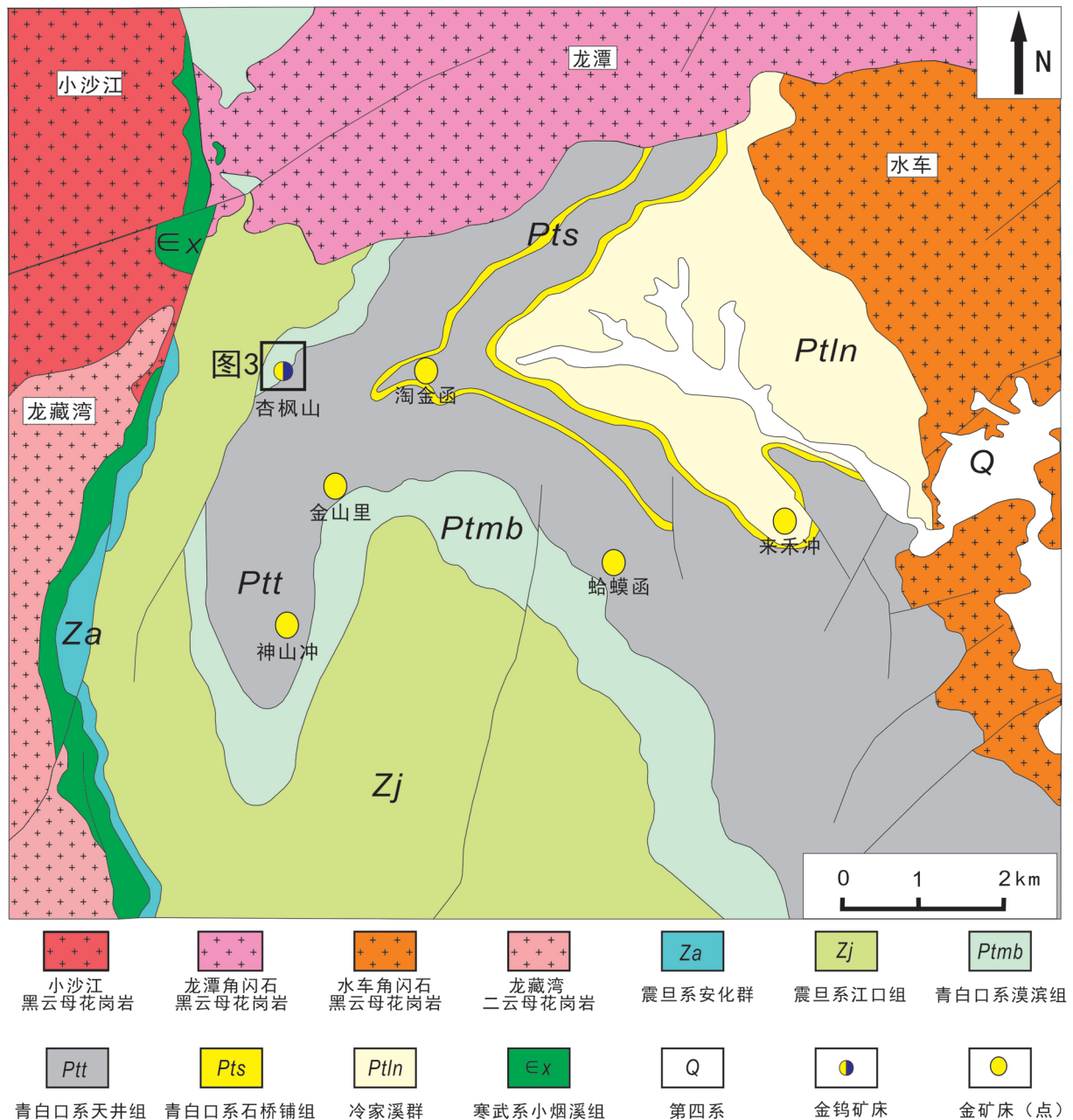


图 2 杏枫山地区地质图(据肖静芸等 2020 改绘)

Fig. 2 Geological map of Xingfengshan region (modified after Xiao *et al.* 2020)

物,在岩浆岩、变质岩和热液矿床中均有产出。榍石中常有较高的高场强元素(HFSE)和稀土元素(REE)含量(Tiepolo *et al.* 2002; Marks *et al.* 2008)并且这些元素含量与分布特征对形成环境敏感,因此可用于指示榍石的成因类型及形成环境的物理化学条件(Hayden *et al.* 2008; Horie *et al.* 2008; Kirkland *et al.* 2020)。另外,榍石中U、Th含量较高,且其U-Pb同位素体系封闭温度可达700~750°C(Kennedy *et al.* 2010)这使得榍石成为理想的定年矿物而被广泛应用于各类地质事件的定年(Spencer *et al.* 2013; Gaweeda *et al.* 2018; Fisher *et al.* 2020; Kirkland *et al.* 2020)。近年来,许

多研究利用榍石成功地获得了各类热液矿床的成矿年龄(Li *et al.* 2010, 2020; Deng *et al.* 2015; Fu *et al.* 2016, 2018; Duan and Li 2017; Hu *et al.* 2017a; Song *et al.* 2019),显示榍石在热液矿床研究中具有很好的应用前景。在杏枫山砂卡岩钨矿中广泛发育有热液榍石,本次研究在系统野外考察的基础上,以该热液榍石为研究对象,利用电子探针(EPMA)、LA-ICP-MS等技术手段对其进行了地球化学及U-Pb年代学研究,查明了其形成的物理化学条件,精确测定了钨矿成矿时代,在此基础上,我们对区域上钨矿床的成矿时限及钨矿与花岗岩之间的关系进行了限定。

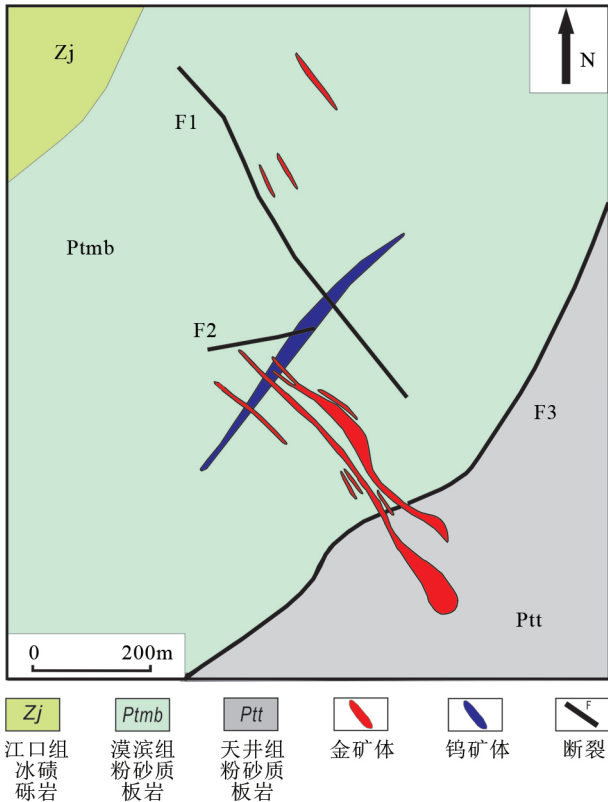


图3 杏枫山矿区地质图(据肖静芸等 2020 改绘)

目前钻探工程尚未完全圈定钨矿体范围和具体形态,图中钨矿体形态为目前初步工作推测得出

Fig. 3 Geological map of Xingfengshan deposit (modified after Xiao *et al.* 2020)

1 地质背景

湘中地区主要由两个构造单元组成:西侧 NE 向展布的雪峰山弧形构造带和中部的湘中盆地(图 1)。区域地层具有基底-盖层的双重结构(张东亮等 2016),基底主要出露于雪峰山弧形构造带及湘中盆地中部 EW 向的白马山-龙山-紫云山隆起带(图 1),主要为海相及火山碎屑沉积,并在加里东期遭受了绿片岩相变质;盖层主要为泥盆纪至二叠纪海相碳酸盐夹碎屑沉积、侏罗纪至白垩纪的陆内碎屑沉积,主要出露于湘中盆地(Wang *et al.* 2013)。区内经历多期构造活动,武陵期、加里东期、印支期以及燕山期均有构造记录。区域西部为 NE 向的雪峰构造推覆带,中部可见 EW 向的白马山-龙山-紫云山串珠状隆起及其南北两侧的次级凹陷,呈现出独特的穹盆构造(王建等 2010; 柏道远等 2013),其上发育有印支期、燕山期形成的 NE-NEE 向的褶皱和断裂,它们构成了区域的基本构造格架。区内岩浆活动主要集中在显生宙,以印支期最为显著,可见中酸性岩体沿湘中盆地边缘侵入(图 1),局部亦常见小型岩墙岩脉分布(陈佑纬等, 2016),岩性主要为花岗闪长岩、二长花岗岩以及二云母花岗

岩等,侵位时间集中在印支期(Gao *et al.* 2017)。成矿主要集中在 NE 向雪峰成矿带及 EW 向白马山-龙山-紫云山成矿带(图 1),矿床类型以脉型的金锑钨矿为主(彭建堂等, 2003 2008 2021; Zhu and Peng 2015; 付山岭等 2016; Hu *et al.* 2017c; Li *et al.* 2018),另有矽卡岩型钨矿(张龙升, 2012; Xie *et al.* 2019)及斑岩型钨矿(陕亮等 2019)等矿化类型。

本次研究的杏枫山钨矿位于白马山-龙山-紫云山隆起带与雪峰构造带的交汇部位(图 1)。其北东西三面可见白马山复式岩体(图 2),该岩体又由水车(角闪石黑云母花岗岩)、龙潭(角闪石黑云母花岗岩)、小沙江(黑云母花岗岩)以及龙藏湾(二云母花岗岩)等四个超单元组成,其中除水车超单元形成于加里东期外,其余三个超单元均形成于印支晚期(徐接标 2017)。该岩体各单元均发育钛铁矿而缺失磁铁矿,属还原的钛铁矿花岗岩(Ishihara, 1981)。

2 矿床地质

杏枫山矿区范围内出露地层简单,且未见岩浆岩出露,地层由老到新为青白口系天井组、漠滨组以及震旦系江口组(图 3)。其中天井组为灰绿色中厚层粉砂质板岩;漠滨组为灰绿色薄层砂质、粉砂质板岩,中间有钙质板岩夹层,为含钨矽卡岩主要赋存层位;江口组为浅灰色厚层含砾砂质板岩,该层位无矿化。

矿区构造总体较为简单,以一背斜与小规模的几组断裂为主(图 3)。主要的褶皱构造为金山鼻状背斜,杏枫山矿区位于该背斜的 SW 倾伏端。NW 向断裂 F1 为垂直于金山背斜轴部的一组剪切带,产状为 $215^{\circ} \sim 240^{\circ} \angle 51^{\circ} \sim 64^{\circ}$,其在几组断裂中形成最早,并控制了金矿体的就位,其中发育数条平行的破碎带并充填有含金石英脉,为金矿主要产出形式。NEE 向断裂 F2 为一小规模压扭性断裂,为成矿后期断裂,其切穿了 F1、F3 两组断裂, NNE 向断裂 F3 包括陡倾的穿层断裂和缓倾的层间断裂,矿化微弱。

矽卡岩呈层状产出,漠滨组钨质板岩中,平直无变形且连续性好,其产状为 $280^{\circ} \sim 310^{\circ} \angle 25^{\circ} \sim 35^{\circ}$,与地层产状一致,具有明显的层控特征,其被后期的 NW 向的金矿脉所截切(图 3、图 4a)。钨矿体赋存于矽卡岩中,产状与矽卡岩一致,其平均厚度 1.75m,最厚可达 7.60m,大部分中段化验结果显示其钨品位多在 0.5% 以上,部分地段可达 3%~8%,属典型的高品位钨矿。典型的含矿矽卡岩呈深绿色,以含棕红色斑点状石榴子石为特征(图 4b),主要矿物组成为石榴子石(约 20%)、阳起石(约 30%~40%)、普通角闪石、绿帘石、斜黧帘石、磷灰石、绿泥石、方解石、符山石、长石等。主要的矿石矿物为白钨矿,含少量毒砂、磁黄铁矿、方铅矿、钛铁矿。白钨矿主要呈脉状、条带状产出,产于矽卡岩中(图 4c)。常有石英-长石脉体呈不规则的短脉状、网脉状分布于矽卡岩中或矽卡岩与围岩的接触部位(图 4d-f),脉体宽度不定,

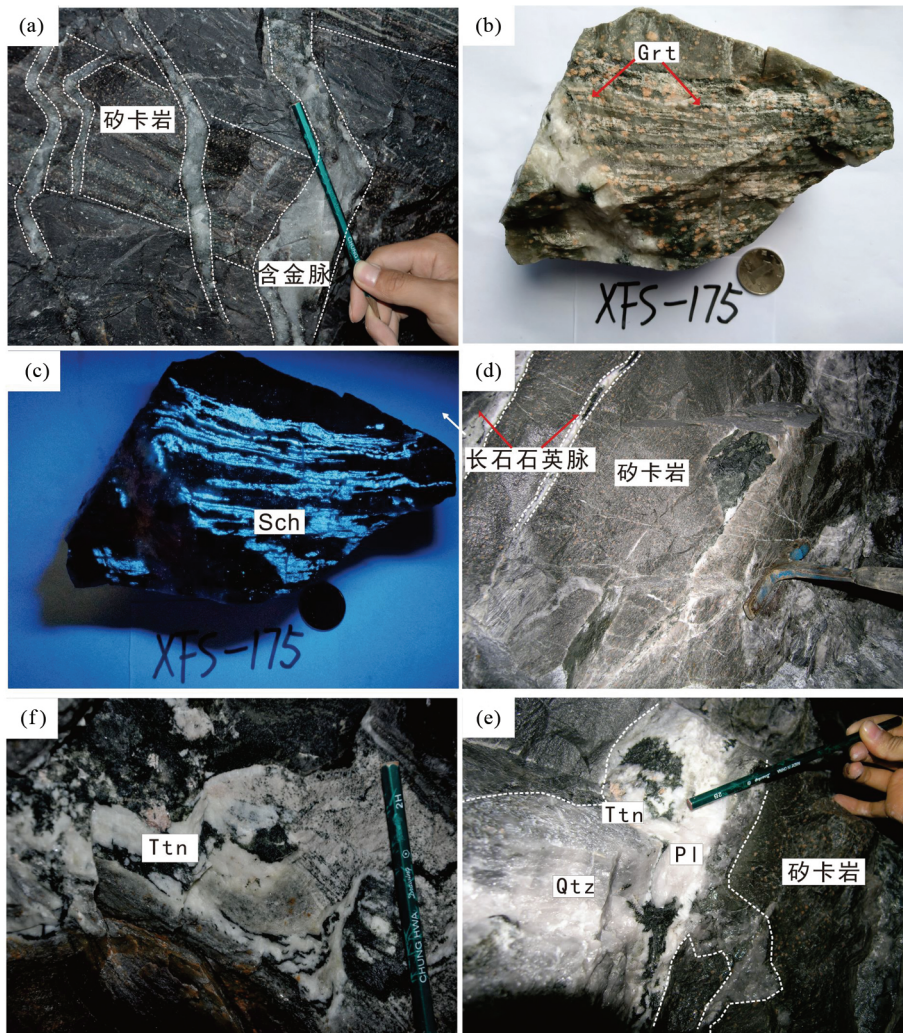


图4 杏枫山矽卡岩钨矿的矿床地质特征、榍石的野外产出特征

(a) 矽卡岩顺层产出, 平直无变形, 被后期的含金石英脉所切穿; (b) 斑点状的矽卡岩, 红褐色斑点为石榴子石; (c) 矽卡岩中的条带状白钨矿化, 在钨矿灯下发出天蓝色荧光; (d) 斑点状矽卡岩中的长石石英脉体; (e) 不规则的长石石英脉体产出于矽卡岩与围岩接触部位, 其中可见榍石; (f) 长石石英脉体中的榍石呈粉红色粗大晶粒产出. Qtz-石英; Pl-长石; Sch-白钨矿; Ttn-榍石

Fig. 4 Field characteristics of Xingfengshan tungsten deposit and titanite

多在 0.1 ~ 5cm 之间, 其矿物组合与矽卡岩相似, 主要为长石、石英、绿帘石、石榴子石、绿帘石、符山石、磷灰石、榍石等脉石矿物以及白钨矿、毒砂、磁黄铁矿等矿石矿物, 暗示该类脉体与矽卡岩为同源关系。

本次研究选取的榍石取自于矽卡岩中的长石石英脉, 肉眼观察榍石呈粉红色(图 4f), 略带金刚光泽, 多呈自形-半自形板状、锥状及粒状产出, 粒径在 0.1 ~ 4mm 不等, 镜下可见其具有正高突起(图 5a, b), 高级干涉色(图 5c, d) 以及较高的反射率等特征(图 5e), BSE 图像下则呈现为不均匀的明暗块状分带(图 5f), 与石榴子石、绿帘石、绿泥石、长石、白钨矿等矿物共生。

3 测试方法

在野外考察、手标本观察的基础上, 将榍石样品磨制成薄片、探针片, 供显微镜下观察及原位微区分析测试。

3.1 化学成分分析

榍石的主量元素测试工作中南大学地球科学与信息物理学院电子探针实验室完成, 仪器为日本岛津公司生产的 EPMA-1720H 型电子探针。测试条件: 加速电压 15.0kV, 电流 10.0nA, 束斑直径 10 μ m, 采用人工合成的硅酸盐和氧化物作为标样。

榍石的微量元素采用 LA-ICP-MS 方法进行测定, 测试在

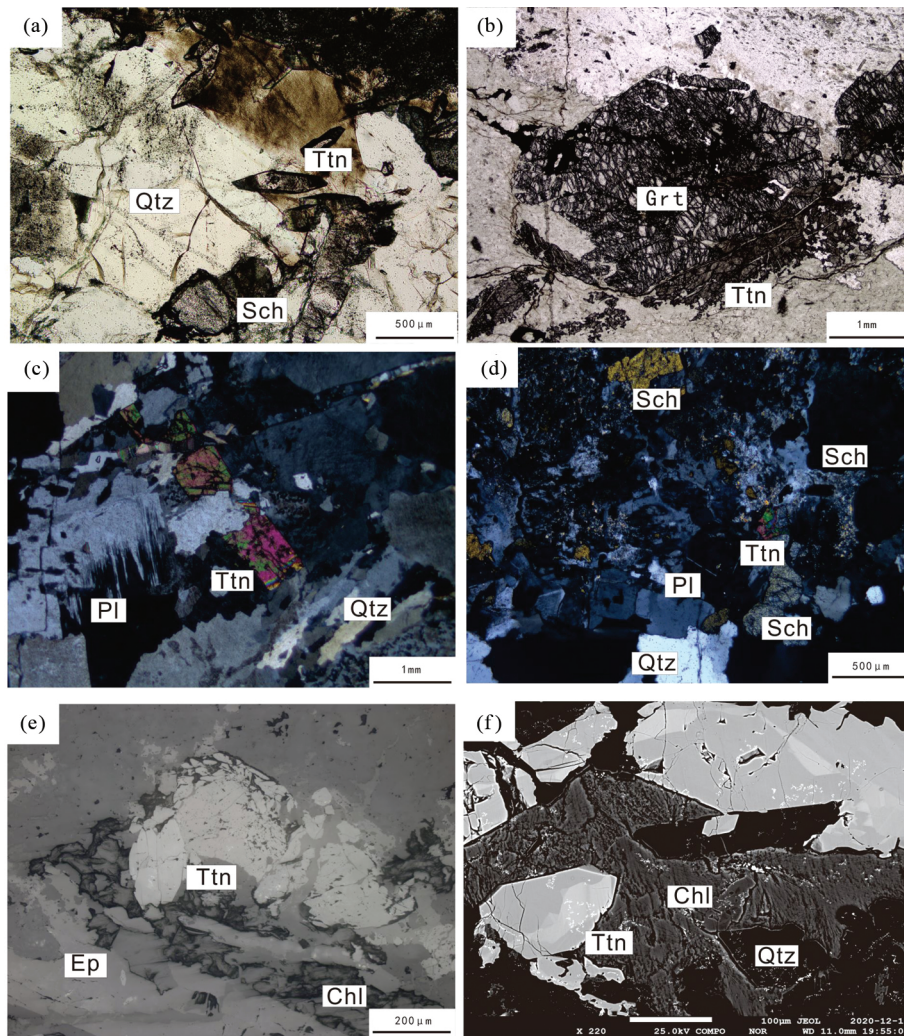


图5 杏枫山砂卡岩钨矿热液榍石的镜下及背散射(BSE)照片

(a) 单偏光下榍石呈细针状产出,与白钨矿共生;(b) 单偏光下榍石呈板状产出,与石榴子石共生;(c) 正交偏光下榍石呈板状产出,干涉色鲜艳;(d) 正交偏光下见榍石与白钨矿共生,干涉色鲜艳;(e) 反光镜下榍石呈锥状、板状产出,具有较高的反射率,与绿帘石、绿泥石共生;(f) 榍石的BSE图像,呈不规则的明暗斑块状分带。Chl-绿泥石;Ep-绿帘石;Grt-石榴子石

Fig. 5 Microscope and BSE photos of hydrothermal titanite in Xingfengshan tungsten deposit

南京聚谱检测科技有限公司完成。测试使用的193nm ArF准分子激光剥蚀系统由Teledyne Cetac Technologies制造,型号为Analyte Excite。四极杆型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)由安捷伦科技(Agilent Technologies)制造,型号为Agilent 7700x。准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀化光路聚焦于矿物表面,能量密度为 3.2 J/cm^2 ,束斑直径为40 μm ,频率为7Hz,共剥蚀40秒,剥蚀气溶胶由氦气送入ICP-MS完成测试。采用美国国家标准技术研究院NIST SRM612和NIST SRM610玻璃作为外标。原始的测试数据经ICPMSDataCal软件离线处理,采用“无内标-基体归一法”对元素含量进行定量计算(Liu *et al.* 2008)。

3.2 U-Pb 年代学

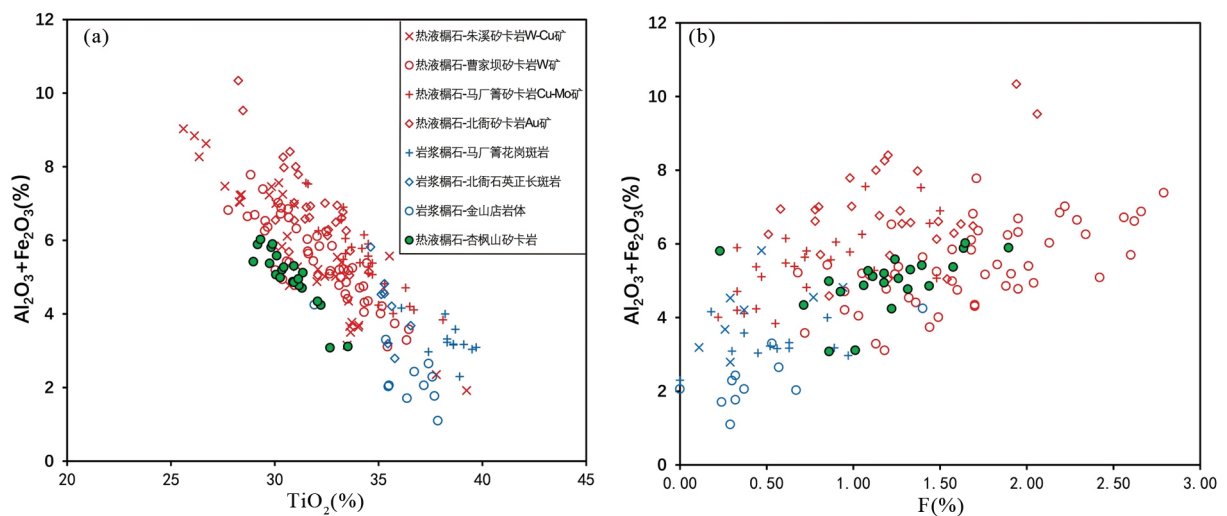
榍石 U-Pb 同位素组成分析,在中国科学院地球化学研

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 193nm 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。每个采集周期包括大约 30s 的空白信号和 50s 的样品信号。测试激光束斑大小为 33 μm ,能量密度 5 J/cm^2 ,剥蚀频率为 5Hz。榍石 U-Pb 同位素定年中采用榍石标样 OLT-1 作外标进行同位素分馏校正,并利用清湖岩体中的榍石标样 QH-1 作为年龄监控,每分析 6~8 个样品点,分析 2 次 OLT-1 和 QH-1。对分析数据的离线处理,采用软件 ICPMSDataCal (Liu *et al.* 2008, 2010) 完成。将所测得的榍石 U、Pb 同位素组成 Isoplot (Ludwig 2003) 软件进行处理。

表1 杏枫山热液榍石的主量元素数据(wt%)

Table 1 Major element composition (wt%) of hydrothermal titanite in Xingfengshan skarn

测点号	F	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	Total
XFS-200-1	1.26	30.55	30.06	0.03	28.34	0.27	4.80	0.00	0.11	0.00	95.41
XFS-200-2	1.64	30.44	29.17	0.01	28.53	0.15	5.74	0.00	0.12	0.02	95.81
XFS-200-3	1.58	30.46	29.75	0.00	28.18	0.23	5.14	0.00	0.10	0.01	95.45
XFS-200-4	1.24	30.18	30.10	0.02	28.32	0.23	5.35	0.00	0.10	0.01	95.54
XFS-200-5	1.33	30.60	30.92	0.02	28.42	0.20	5.10	0.00	0.09	0.01	96.69
XFS-200-6	1.11	29.99	31.36	0.02	28.58	0.16	4.96	0.01	0.04	0.02	96.23
XFS-200-7	1.18	30.48	30.35	0.03	28.56	0.24	4.96	0.01	0.06	0.01	95.88
XFS-200-8	1.09	29.64	30.44	0.00	28.05	0.25	5.02	0.02	0.11	0.03	94.64
XFS-200-9	0.86	30.41	30.27	0.02	28.09	0.17	4.82	0.00	0.06	0.01	94.70
XFS-200-10	1.06	30.60	30.87	0.03	28.33	0.17	4.71	0.00	0.07	0.01	95.84
XFS-52-1	0.86	31.01	32.66	0.03	27.76	0.13	2.95	0.64	0.11	0.71	96.86
XFS-52-2	0.93	31.71	31.31	0.02	28.05	0.22	4.49	0.02	0.08	0.06	96.88
XFS-52-3	1.22	31.19	32.22	0.01	27.77	0.14	4.11	0.01	0.05	0.02	96.74
XFS-52-4	1.01	30.05	33.53	0.02	27.59	0.09	3.03	0.06	0.10	0.09	95.71
XFS-52-5	0.71	30.86	32.06	0.04	27.93	0.22	4.13	0.02	0.08	0.04	96.08
XFS-52-6	0.23	30.68	29.83	0.02	28.00	0.24	5.57	0.01	0.09	0.02	94.70
XFS-52-7	1.31	31.54	31.17	0.01	28.24	0.12	4.66	0.02	0.06	0.03	97.16
XFS-52-8	1.40	30.71	28.97	0.01	27.70	0.29	5.13	0.00	0.16	0.02	94.69
XFS-52-9	1.65	31.13	29.31	0.01	28.31	0.23	5.79	0.00	0.08	0.00	96.51
XFS-52-10	1.90	30.77	29.89	0.03	28.32	0.26	5.64	0.02	0.15	0.00	96.96
XFS-52-11	1.44	30.62	30.92	0.01	28.33	0.16	4.70	0.00	0.18	0.01	96.35
XFS-52-12	1.18	30.20	31.14	0.01	28.14	0.28	4.67	0.01	0.21	0.01	95.84
Max	1.90	31.71	33.53	0.04	28.58	0.29	5.79	0.64	0.21	0.71	97.16
Min	0.23	29.64	28.97	0.00	27.59	0.09	2.95	0.00	0.04	0.00	94.64
Ave	1.19	30.63	30.74	0.02	28.16	0.20	4.79	0.04	0.10	0.05	95.94

图6 榍石的 Al₂O₃ + Fe₂O₃ 对 TiO₂ (a) 和 F (b) 图解

其他榍石的数据引自: 朱乔乔等(2014) Fu et al. (2016, 2018) Song et al. (2019) 和 Xie et al. (2019)

Fig. 6 Diagrams of Al₂O₃ + Fe₂O₃ against TiO₂ (a) and F (b) in different titanites

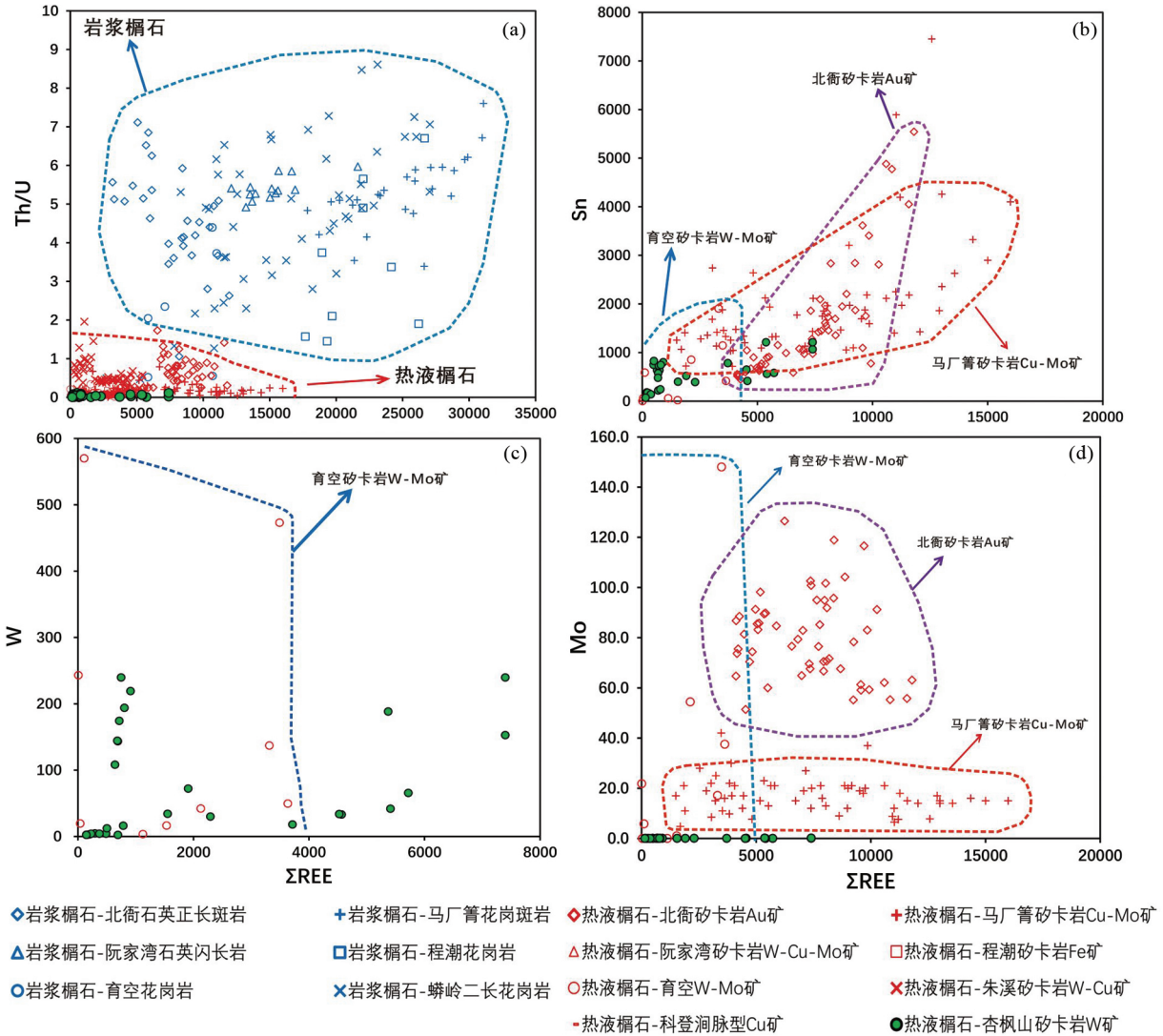


图7 不同榍石的ΣREE对Th/U(a)、Sn(b)、W(c)和Mo(d)图解

其他榍石的数据引自: Che *et al.* (2013), Deng *et al.* (2015), Fu *et al.* (2016, 2018), Hu *et al.* (2017a, b), Song *et al.* (2019) 和 Li *et al.* (2020)

Fig. 7 Diagrams of ΣREE against Th/U (a), Sn (b), W (c) and Mo (d) in different titanites

4 分析结果与讨论

4.1 榍石的化学组成及意义

杏枫山钨矿中的热液榍石主量元素组成上较为均一(表1), 其 SiO₂ (29.63% ~ 31.71%, 平均 29.64%)、TiO₂ (28.97% ~ 33.53%, 平均 30.74%)、CaO (27.59% ~ 28.58%, 平均 28.16%)、Al₂O₃ (2.95% ~ 5.79%, 平均 4.79%)、F (0.23% ~ 1.90%, 平均 1.19%) 和 FeO^T (0.09% ~ 0.29%, 平均 0.20%) 含量变化均不大(表1)。理论上榍石化学组成为 CaTiSiO₅, 其 SiO₂ = 30.6%, TiO₂ = 40.8%, CaO = 28.6%。本次研究的榍石 SiO₂、CaO 含量均与理论值接近, 但其 TiO₂ 含量明显低于理论值, 且具有较高的 F、Al₂O₃ 含量以及少量的 FeO^T, 推测榍石中 Al、F、Fe 与 Ti 之间

存在替代关系。图6显示本次研究榍石的 TiO₂、F 与 Al₂O₃ + Fe₂O₃ 之间存在良好的相关关系, 提示其存在置换机制: Ti⁴⁺ + O²⁻ = (Al, Fe)³⁺ + (F, OH)⁻ (Higgins and Ribbe, 1976), 并且其具有相对岩浆榍石更高的 F、Al₂O₃ 含量、更低的 TiO₂ 含量, 而与已知的热液榍石组成更为相近。

本次研究的榍石在微量元素组成方面具有极低的 Th/U (0.02 ~ 0.11, 平均 0.06) 较高的 Sn (69.97 × 10⁻⁶ ~ 1211 × 10⁻⁶, 平均 520.4 × 10⁻⁶) 和 W (2.29 × 10⁻⁶ ~ 239.6 × 10⁻⁶, 平均 72.12 × 10⁻⁶), 而基本不含 Mo (表2)。其低 Th/U 的特征与已报道的热液榍石的分布特征相似(图7a), 再次明确其成因分类上属热液榍石, 这一比值的偏低可能是由于 Th 在热液中迁移率远低于 U 的结果(Bali *et al.*, 2011)。由于榍石中存在 Ti 和 Sn 的等价对位替代(CaTiSiO₅-CaSnSiO₅ 固溶体系列), 使得榍石成为地质体中最重要的 Sn 储存相之

表2 杏枫山矽卡岩热液榴石微量元素组成 ($\times 10^{-6}$)
Table 2 Trace elements compositions ($\times 10^{-6}$) of hydrothermal titanite in Xingfengshan skarn

测点号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Nb	Ta	W
XFS225-1	3.20	20.22	3.94	20.69	11.85	17.74	44.56	13.42	129.0	36.00	128.0	21.78	168.0	23.71	1340	2735	85.81	108.1
XFS225-2	2.05	14.66	3.18	19.16	15.51	21.55	78.12	29.64	345.8	111.6	398.7	62.55	402.3	48.25	2769	1667	73.72	34.06
XFS225-3	1.42	10.67	2.59	16.86	16.69	20.16	140.9	72.62	1042	371.7	1348	204.2	1189	127.5	6646	1963	160.6	33.04
XFS225-4	1.57	11.74	2.71	18.56	22.11	25.36	185.0	92.63	1295	454.3	1674	256.9	1519	160.9	8427	3556	240.1	65.59
XFS225-5	1.01	8.44	1.93	12.79	16.94	24.73	133.0	63.23	867.3	310.2	1224	208.0	1463	190.6	8082	4192	139.5	33.70
XFS225-6	0.98	7.92	2.02	13.91	20.08	27.56	162.4	74.73	1019	368.8	1469	250.6	1768	225.9	9900	3762	110.3	41.80
XFS225-7	0.85	6.33	1.62	11.90	14.99	22.25	112.7	51.76	714.6	259.1	1004	167.0	1189	157.7	7207	3377	119.9	17.98
XFS225-8	0.70	5.85	1.69	11.85	11.97	13.44	50.72	17.47	174.5	47.27	161.4	27.11	199.9	25.66	1362	2889	75.73	239.6
XFS225-9	2.31	17.37	4.07	24.25	16.93	17.57	62.39	21.05	206.7	55.37	187.8	30.82	233.0	31.78	1715	2641	81.68	219.1
XFS225-10	1.43	10.06	2.26	13.21	9.67	10.43	37.56	11.74	113.7	31.36	104.3	16.34	111.8	13.98	1000	632.0	39.42	4.18
XFS225-11	0.65	5.19	1.37	8.74	8.81	9.27	42.60	15.64	171.5	50.72	169.0	25.28	165.1	19.75	1301	246.0	8.84	2.29
XFS225-12	2.22	16.15	3.76	23.44	29.83	38.34	190.7	81.72	1057	364.6	1412	239.0	1694	217.6	10143	11420	288.7	188.4
XFS225-13	0.65	4.93	1.17	7.49	4.94	6.91	19.87	6.64	68.57	19.01	63.43	10.24	71.99	8.83	599.2	223.5	7.22	4.49
XFS200-1	2.60	16.93	4.09	26.96	18.69	17.91	55.46	17.36	169.9	44.97	142.4	21.64	155.2	22.36	1398	2434	91.53	174.2
XFS200-2	1.64	13.12	3.01	19.93	15.04	16.29	51.47	16.54	157.2	41.66	139.0	23.14	169.4	24.65	1329	1601	95.81	143.4
XFS200-3	1.22	10.66	2.60	17.21	12.84	12.82	43.74	13.30	124.7	31.89	101.5	15.47	100.9	13.87	997.8	772.0	157.5	12.15
XFS200-4	2.31	16.60	3.98	25.50	17.48	19.29	59.90	19.28	182.5	47.58	159.5	26.61	197.2	27.94	1534	2169	87.51	193.8
XFS200-5	1.31	10.92	2.73	19.80	14.70	15.00	50.84	16.32	157.4	41.53	139.5	22.89	166.7	23.78	1316	1615	79.38	144.3
XFS200-6	0.20	2.15	0.71	4.85	4.34	4.59	15.79	4.94	43.74	10.78	33.67	5.48	35.76	4.50	327.6	183.9	33.92	2.68
XFS200-7	0.07	0.54	0.23	1.90	2.48	3.46	10.95	4.24	41.42	10.12	30.11	4.51	33.53	3.61	287.2	140.5	28.12	2.53
XFS200-8	0.74	5.21	1.17	7.59	5.88	6.57	18.34	5.56	48.90	11.73	37.13	5.65	40.20	5.38	398.1	94.95	3.39	3.01
XFS200-9	0.65	5.09	1.15	8.22	5.80	6.88	21.94	6.43	55.77	14.07	42.72	6.62	46.93	6.20	466.0	113.8	5.68	3.96
XFS200-10	1.61	11.07	2.68	20.15	29.66	33.01	242.1	111.3	1481	535.6	2026	334.6	2281	288.4	13513	11425	265.2	152.7
XFS200-11	0.35	3.38	1.04	8.07	8.38	14.67	32.19	10.28	94.27	24.60	76.86	11.95	78.30	8.66	752.5	434.1	15.77	4.14
XFS200-12	1.52	11.99	3.17	25.07	29.32	26.81	150.7	50.30	505.5	150.4	517.4	86.79	640.7	95.25	4655	2030.6	54.83	29.95
XFS200-13	1.54	12.31	2.98	20.76	16.52	17.91	65.22	19.37	182.5	48.36	159.5	25.28	184.2	28.19	1669	920.5	46.77	16.11
Max	3.20	20.22	4.09	26.96	29.83	38.34	242.1	111.3	1481	535.6	2026	334.6	2281	288.4	13513	11425	288.7	239.6
Min	0.07	0.54	0.23	1.90	2.48	3.46	10.95	4.24	41.42	10.12	30.11	4.51	33.53	3.61	287.2	140.5	28.12	2.29
Ave	1.34	9.98	2.38	15.73	14.67	17.33	79.96	32.60	401.9	134.3	498.2	81.17	550.2	69.42	3428	2432	92.19	72.12

续表 2

Continued Table 2

测点号	Au	Sn	Mo	Zr	Hf	Pb	Th	U	Nb/Ta	Th/U	ΣREE	LREE	HREE	HFSE	LREE/HREE	(La/Yb) _N
XFS225-1	0.08	632.9	0.05	49.57	3.09	1.74	1.80	16.90	31.88	0.11	642.2	77.63	564.6	2874	0.14	0.01
XFS225-2	0.06	398.1	0.05	31.78	1.66	1.45	1.51	19.45	22.62	0.08	1553	76.11	1477	1775	0.05	0
XFS225-3	0.14	414.7	0.06	40.14	2.07	1.53	2.05	24.53	12.22	0.08	4566	68.39	4497	2166	0.02	0
XFS225-4	0.22	580.1	0.04	85.69	4.23	1.50	2.78	40.75	14.81	0.07	5721	82.05	5639	3886	0.01	0
XFS225-5	0.12	647.6	0	63.37	2.68	1.35	1.71	49.81	30.04	0.03	4525	65.85	4459	4397	0.01	0
XFS225-6	0.12	560.1	0	60.76	2.80	2.31	1.45	50.38	34.10	0.03	5411	72.47	5339	3936	0.01	0
XFS225-7	0.11	781.3	0.04	115.8	4.53	3.05	0.87	30.82	28.17	0.03	3715	57.95	3657	3617	0.02	0
XFS225-8	0.05	637.0	0.01	150.2	16.82	0.37	0.25	10.48	38.15	0.02	749.1	45.50	703.6	3132	0.06	0
XFS225-9	0.1	801.3	0.06	57.41	4.99	1.01	1.15	14.65	32.34	0.08	911.4	82.49	829.0	2785	0.10	0.01
XFS225-10	0.05	746.4	0.05	139.7	6.77	1.13	0.15	1.92	16.03	0.08	487.2	47.07	440.1	817.9	0.11	0.01
XFS225-11	0	218.4	0.05	9.17	0.45	1.10	0.15	3.87	27.83	0.04	693.6	34.02	659.6	264.4	0.05	0
XFS225-12	0.24	1211	0.14	200.3	11.25	2.99	2.54	115.6	39.56	0.02	5372	113.7	5258	11921	0.02	0
XFS225-13	0	160.7	0.02	7.08	0.38	0.69	0.09	1.59	30.97	0.06	294.7	26.09	268.6	238.2	0.10	0.01
XFS200-1	0.07	728.7	0.04	50.56	5.10	1.26	1.39	13.23	26.60	0.11	716.4	87.17	629.3	2582	0.14	0.01
XFS200-2	0.09	572.5	0.01	159.2	12.36	7.78	0.59	13.39	16.71	0.04	692.1	69.02	623.1	1869	0.11	0.01
XFS200-3	0.16	825.4	0	211.6	15.27	1.16	0.20	2.14	4.90	0.10	502.7	57.35	445.4	1156	0.13	0.01
XFS200-4	0.1	743.8	0.07	51.35	4.28	3.47	1.28	14.28	24.79	0.09	805.5	85.15	720.4	2312	0.12	0.01
XFS200-5	0.08	480.3	0.09	72.39	6.18	0.90	0.82	11.25	20.34	0.07	683.4	64.46	618.9	1772	0.10	0.01
XFS200-6	0.03	125.9	0.04	11.35	1.24	0.43	0.03	0.72	5.42	0.04	171.5	16.83	154.7	230.4	0.11	0
XFS200-7	0.03	69.97	0.03	7.72	0.84	0.18	0.01	0.48	5.00	0.02	147.2	8.68	138.5	177.2	0.06	0
XFS200-8	0	178.0	0.04	7.46	0.48	0.65	0.11	1.39	28.02	0.08	200.1	27.16	172.9	106.3	0.16	0.01
XFS200-9	0.01	174.0	0	7.56	0.33	0.59	0.08	1.79	20.02	0.05	228.5	27.80	200.7	127.4	0.14	0.01
XFS200-10	0.21	1067	0.06	154.1	8.95	1.75	1.62	78.56	43.09	0.02	7400	98.19	7302	11853	0.01	0
XFS200-11	0.03	139.4	0	7.75	0.66	0.63	0.06	1.55	27.54	0.04	373.0	35.90	337.1	458.3	0.11	0
XFS200-12	0.04	391.9	0.07	35.46	1.92	1.28	0.97	37.68	37.04	0.03	2295	97.88	2197	2123	0.04	0
XFS200-13	0	242.4	0.03	21.33	1.30	0.86	0.82	13.67	19.68	0.06	784.6	72.02	712.6	989.9	0.10	0.01
Max	0.24	1211	0.14	211.6	16.82	7.78	2.78	115.6	43.09	0.11	7400	113.7	7302	11921	0.16	0.01
Min	0	69.97	0	7.08	0.33	0.18	0.01	0.48	4.90	0.02	147.2	8.68	138.5	106.3	0.01	0
Ave	0.08	520.4	0.04	69.57	4.64	1.58	0.94	21.96	24.53	0.06	1909	61.42	1848	2599	0.08	0.01

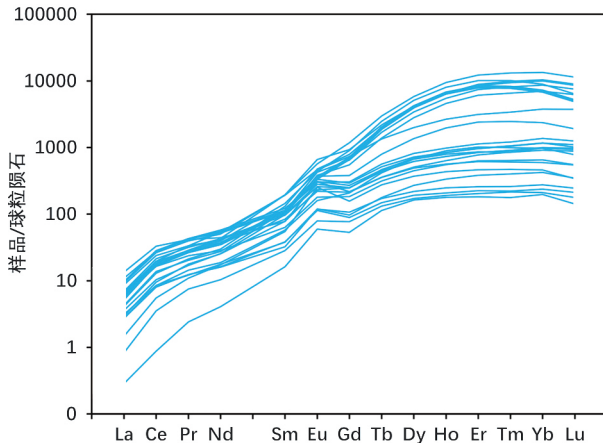


图8 杏枫山砂卡岩热液榍石的球粒陨石标准化稀土元素配分图(标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 8 Chondrite-normalized REE pattern of titanite in Xingfengshan skarn (normalization values after Sun and McDonough, 1989)

一(Xie *et al.*, 2010) 本次研究的榍石虽然具有较高的 Sn 含量,但与其他非 Sn 矿床中热液榍石的 Sn 含量相近(图 7b),因此其形成的热液流体的 Sn 含量可能不足以达到矿化级别,这也与我们在矿区中未发现锡矿化的事实相符。此外,尽管针对热液榍石 W 存储能力的研究较少,但 Che *et al.* (2013) 针对育空一带钨矿中的热液榍石的研究显示其具有较高的 W 含量,本次杏枫山热液榍石具有与之类似的高 W 含量(图 7c),应该是其形成热液流体具有较高 W 含量的结果。这与榍石和白钨矿共生的情况是符合的。另外,杏枫山的热液榍石中未能检出 Mo,而前人报道的 Mo 矿热液榍石可含有一定的 Mo(图 7d),杏枫山的热液榍石未能检出 Mo 可能是其形成的热液流体 Mo 含量低所导致的,这也与本次

研究中未发现钼矿化的情况一致。

本次研究的榍石具有变化较大且相对较低的 ΣREE ($147.2 \times 10^{-6} \sim 7400 \times 10^{-6}$, 平均 1909×10^{-6}),与典型的热液榍石 ΣREE 相近(图 7a) 稀土配分形式呈重稀土(HREE)富集、轻稀土(LREE)亏损的左倾式(图 8),其 LREE/HREE 比值为 $0.01 \sim 0.16$,由于热液榍石的稀土配分模式受控于其形成热液流体的 REE 组成以及其共生的矿物类型(Deng *et al.*, 2015) 杏枫山热液榍石的稀土配分特征表明其可能形成于富集重稀土亏损轻稀土的热液流体中。此外其 $\delta\text{Eu} = 1.19 \sim 2.73$, $\delta\text{Ce} = 1.06 \sim 1.47$,稀土配分呈现出明显的 Eu 正异常和 Ce 正异常(图 8)。前人研究表明,Ce 在氧化条件下多呈 Ce^{4+} 存在,因此会相较于 La^{3+} 、 Pr^{3+} 等更少地进入榍石晶格,从而呈现出 Ce 负异常;在还原条件下,Eu 多呈 Eu^{2+} ,会大量替代榍石中的 Ca^{2+} 从而在稀土配分上呈现出 Eu 正异常(Horie *et al.*, 2008; Che *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2019)。因此杏枫山热液榍石的正 Ce、Eu 异常说明了其形成于还原的环境中,这与矿床中出现还原性的矿物组合如毒砂、磁黄铁矿、钙铝-锰铝榴石以及热液钛铁矿的情况是相符的。

4.2 榍石 U-Pb 定年结果及意义

由于本次研究的榍石含有一定的普通 Pb(表 3),不能构筑出谐和年龄。因此将所得 U-Pb 同位素数据投至 Tera-Wasserburg 图解上(Tera and Wasserburg, 1972),图中不一致线与 Y 轴的交点为初始 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 组成,下交点年龄则可视作样品的形成年龄。杏枫山热液榍石的 U-Pb 同位素组成数据在 Tera-Wasserburg 图解上获得下交点年龄 $215.2 \pm 2.7\text{Ma}$ (1σ , $n=47$, $\text{MSWD}=1.07$),初始 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 为 0.7560 (图 9a)。样品经 ^{207}Pb 校正后的加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $214.2 \pm 2.1\text{Ma}$ (图 9b),与下交点年龄在误差范围内一致。

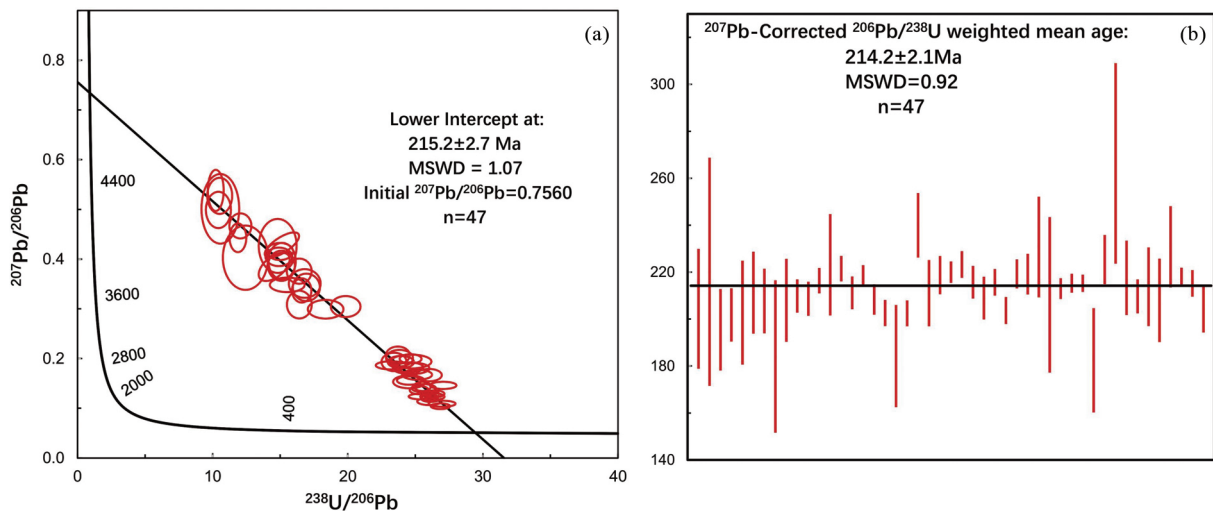


图9 杏枫山砂卡岩榍石的 Tera-Wasserburg 图解(a)及其 ^{207}Pb 校正 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄(b)

Fig. 9 Tera-Wasserburg diagram of titanite in Xingfengshan skarn (a) and ^{207}Pb corrected $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ weighted mean age (b)

表3 杏枫山热液榍石的 LA-ICP-MS U-Pb 同位素数据

Table 3 LA-ICP-MS U-Pb isotope data of hydrothermal titanite in Xingfengshan skarn

测点号	Pb ($\times 10^{-6}$)	Th	U	Th/U	同位素比值						^{207}Pb 矫正年龄 (Ma)		f_{206} (%)
					$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	
XFS225-1	1.36	0.14	8.11	0.02	0.4193	0.0277	3.9701	0.4156	0.0675	0.0042	204.4	25.48	52.29
XFS225-2	1.58	0.15	5.80	0.03	0.4969	0.0475	6.5366	0.8290	0.0946	0.0082	220.1	48.54	63.28
XFS225-3	1.10	0.18	5.84	0.03	0.4306	0.0290	3.8226	0.1945	0.0667	0.0029	195.4	17.31	53.88
XFS225-4	1.26	0.19	11.47	0.02	0.3108	0.0208	2.1162	0.1240	0.0504	0.0018	201.8	11.32	36.90
XFS225-5	1.01	0.17	4.40	0.04	0.4842	0.0354	5.3396	0.3059	0.0830	0.0037	202.8	22.11	61.48
XFS225-6	1.08	0.18	6.47	0.03	0.4012	0.0331	3.5314	0.2388	0.0663	0.0029	211.2	17.41	49.72
XFS225-7	1.02	0.13	6.20	0.02	0.3769	0.0193	3.1575	0.1828	0.0609	0.0023	207.7	13.72	46.28
XFS225-8	1.29	0.18	4.68	0.04	0.5409	0.0379	6.9083	0.5090	0.0950	0.0055	184.1	32.42	69.52
XFS225-9	0.94	0.13	5.65	0.02	0.4056	0.0339	3.6068	0.2720	0.0661	0.0029	208.0	17.62	50.35
XFS225-10	2.32	0.61	35.08	0.02	0.1827	0.0070	1.0236	0.0462	0.0407	0.0011	209.8	7.02	18.76
XFS225-11	2.33	0.54	33.25	0.02	0.2028	0.0123	1.1618	0.0713	0.0420	0.0012	208.6	7.17	21.61
XFS225-12	4.80	1.27	90.19	0.01	0.1235	0.0042	0.6479	0.0279	0.0381	0.0009	216.3	5.35	10.36
XFS225-13	1.16	0.15	6.20	0.02	0.3943	0.0181	3.6405	0.1770	0.0687	0.0036	223.1	21.55	48.74
XFS225-14	5.88	1.75	112.9	0.02	0.1138	0.0045	0.6018	0.0284	0.0384	0.0009	221.5	5.39	8.99
XFS225-15	2.86	0.64	42.21	0.02	0.1937	0.0091	1.1115	0.0555	0.0418	0.0011	211.2	6.92	20.31
XFS225-16	5.44	1.48	103.1	0.01	0.1203	0.0048	0.6339	0.0275	0.0383	0.0007	218.7	4.15	9.91
XFS225-17	3.45	0.97	46.36	0.02	0.2065	0.0107	1.2023	0.0731	0.0422	0.0010	208.4	6.42	22.12
XFS225-18	5.11	1.71	91.94	0.02	0.1464	0.0050	0.7442	0.0302	0.0370	0.0009	202.6	5.49	13.61
XFS225-19	0.78	0.11	2.44	0.04	0.5467	0.0355	7.2518	0.4592	0.0977	0.0037	184.2	21.72	70.34
XFS225-20	2.44	0.53	33.51	0.02	0.2011	0.0083	1.1155	0.0421	0.0406	0.0009	202.4	5.46	21.37
XFS225-21	1.90	0.36	12.49	0.03	0.3168	0.0166	2.5916	0.1819	0.0609	0.0023	239.9	13.67	37.76
XFS225-22	1.79	0.31	11.29	0.03	0.3583	0.0240	2.7938	0.1843	0.0590	0.0023	211.1	14.07	43.63
XFS225-23	2.15	0.82	32.31	0.03	0.1582	0.0097	0.8609	0.0557	0.0407	0.0013	218.7	8.11	15.28
XFS225-24	4.04	1.04	71.15	0.01	0.1366	0.0053	0.7441	0.0329	0.0395	0.0007	220.0	4.49	12.22
XFS225-25	4.92	1.68	88.74	0.02	0.1245	0.0049	0.6711	0.0255	0.0394	0.0009	223.2	5.64	10.51
XFS225-26	2.71	0.63	38.09	0.02	0.1936	0.0121	1.1375	0.0778	0.0427	0.0011	215.7	6.91	20.30
XFS225-27	2.53	0.62	37.98	0.02	0.1820	0.0096	1.0071	0.0563	0.0405	0.0015	208.9	9.06	18.65
XFS225-28	5.21	2.07	90.64	0.02	0.1408	0.0058	0.7552	0.0342	0.0390	0.0009	215.7	5.62	12.82
XFS225-29	4.46	1.75	72.93	0.02	0.1669	0.0076	0.8834	0.0484	0.0384	0.0009	203.6	5.72	16.51
XFS225-30	4.03	1.34	66.18	0.02	0.1568	0.0065	0.8754	0.0381	0.0407	0.0010	219.2	6.16	15.09
XFS225-31	2.17	0.66	29.49	0.02	0.1897	0.0096	1.1069	0.0481	0.0431	0.0014	219.1	8.60	19.75
XFS225-32	1.05	0.43	6.90	0.06	0.3569	0.0213	3.0931	0.1902	0.0644	0.0035	230.7	21.41	43.44
XFS225-33	0.99	0.14	3.44	0.04	0.5120	0.0359	6.5964	0.5013	0.0959	0.0056	210.3	33.09	65.42
XFS225-34	5.07	1.72	94.71	0.02	0.1299	0.0055	0.6740	0.0267	0.0379	0.0007	213.0	4.38	11.28
XFS225-35	3.70	0.89	65.52	0.01	0.1443	0.0060	0.7780	0.0357	0.0392	0.0006	215.3	3.98	13.31
XFS225-36	5.27	1.73	97.92	0.02	0.1284	0.0046	0.6733	0.0243	0.0382	0.0006	215.3	3.63	11.06
XFS225-37	1.04	0.15	5.58	0.03	0.4495	0.0279	3.9043	0.1521	0.0661	0.0037	182.5	22.15	56.57
XFS225-38	1.85	0.23	11.68	0.02	0.3395	0.0156	2.8000	0.1557	0.0603	0.0017	225.3	10.46	40.97
XFS225-39	2.44	0.22	10.82	0.02	0.3860	0.0250	4.4680	0.6179	0.0804	0.0071	266.3	42.65	47.57
XFS225-40	1.42	0.21	11.21	0.02	0.3112	0.0239	2.2464	0.1414	0.0545	0.0026	217.6	15.79	36.96
XFS225-41	2.30	0.49	31.91	0.02	0.1697	0.0088	0.9189	0.0452	0.0398	0.0012	209.7	7.18	16.92
XFS225-42	1.75	0.22	12.17	0.02	0.3560	0.0246	2.8778	0.2052	0.0595	0.0027	213.8	16.73	43.31
XFS225-43	1.61	0.18	8.51	0.02	0.4113	0.0192	3.7429	0.1993	0.0671	0.0029	207.9	17.73	51.15
XFS225-44	1.11	0.15	4.56	0.03	0.4506	0.0264	5.1436	0.2836	0.0842	0.0029	230.8	17.27	56.73
XFS225-45	6.21	1.66	116.6	0.01	0.1047	0.0041	0.5347	0.0216	0.0372	0.0007	217.8	4.05	7.71
XFS225-46	6.20	1.72	116.7	0.01	0.1096	0.0042	0.5580	0.0247	0.0371	0.0009	215.2	5.61	8.40
XFS225-47	2.75	0.56	40.27	0.01	0.1946	0.0094	1.0837	0.0674	0.0405	0.0016	204.5	10.14	20.44

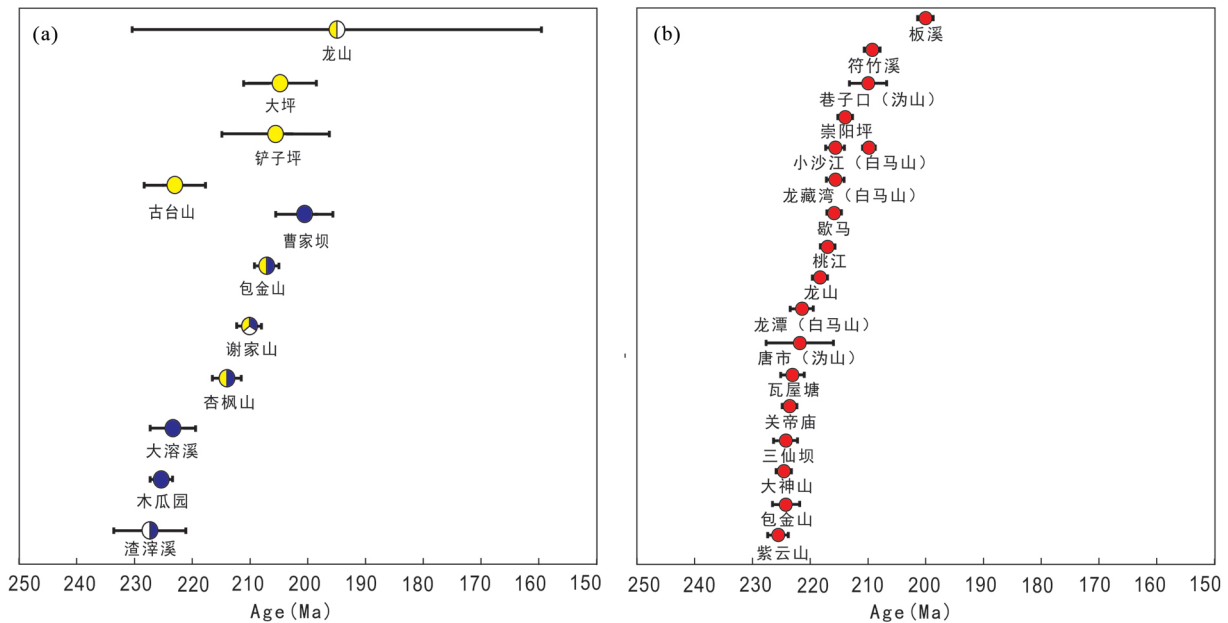


图 10 湘中地区印支期成矿年代统计 (a) 及成岩年代统计 (b)

成矿年龄数据引自: 李华芹等(2008), 王永磊等(2012), 张龙升等(2014), 付山岭等(2016), Li *et al.* (2018), Xie *et al.* (2019), 陕亮等(2019), Zhang *et al.* (2019) 和彭建堂等(2021); 岩浆岩年龄数据引自: 姚振凯和朱睿斌(1995), 赵军红等(2005), Wang *et al.* (2007), 丁兴等(2012), 张龙升等(2012), 鲁玉龙等(2017a, b), 赵增霞等(2015), 陈佑纬等(2016), 苏康明等(2016) 和徐接标(2017)

Fig. 10 Geochronological data summary of Indosinian mineralization (a) and magmatism (b) in Xiangzhong region

本文选取的热液钨石产于砂卡岩中的长石-石英脉, 根据野外观察, 这类长石-石英脉体在空间上与砂卡岩紧密伴生, 常呈脉状、网脉状分布于砂卡岩中或砂卡岩与围岩的接触部位(图 4d-f)。其次, 该脉体中亦可见砂卡岩矿物以及白钨矿与热液钨石共生(图 5)。类似的矿物组成和空间紧密关系说明两者之间具有成因联系, 推测该含钨石脉体与砂卡岩为同期同源不同阶段热液活动的产物。已有的研究结果表明, 钨石的 U-Pb 同位素体系封闭温度较高, 可达 700 ~ 750°C (Kennedy *et al.*, 2010), 而后期 NW 向含金石英脉和 NE 向无矿石英脉中石英的流体包裹体最高均一温度分别为 420°C 和 308.5°C (肖静芸等, 2020), 远低于钨石的 U-Pb 同位素体系封闭温度; 且本次研究选取不含后期脉体的、晶型完整的钨石样品进行 U-Pb 定年。因此, 本次所获得的钨石 U-Pb 年龄, 不仅为该类脉体的形成年龄, 也可以代表杏枫山砂卡岩钨矿的成矿年龄, 即杏枫山砂卡岩钨矿形成于 215.2 ± 2.7 Ma。

关于层状砂卡岩白钨矿的成因, 目前的研究表明这类矿床主要为岩浆热液作用的产物 (Sato, 1980; Gaspar and Inverno 2000; Chang *et al.*, 2019; Xie *et al.*, 2019; 张龙升等, 2020)。此外, 有少量研究认为此类钨矿可能产于喷流沉积、区域变质作用中 (Skaarup, 1974; Larsen, 1991; Plimer, 1994)。

本次研究的杏枫山层状砂卡岩钨矿成矿年龄为 215.2 ± 2.7 Ma, 显著晚于其围岩沉积时代(新元古代)以及变形变质的时代(加里东期), 含矿的砂卡岩产状平直连续, 没有明显

的变形(图 4a), 砂卡岩化未明显受构造控制, 且围岩的变质级别较低, 这一系列证据说明其形成与沉积作用或者变质作用关系不大。而前人大量研究显示白马山岩体在印支晚期活动强烈, 如 Li and Li (2007) 利用 SHRIMP 锆石 U-Pb 法获得白马山的成岩年龄为 217 ± 2 Ma, Chu *et al.* (2012) 利用 SIMS 锆石 U-Pb 法获得了白马山 217 ± 2 Ma 的成岩年龄, Qiu *et al.* (2014) 针对杏枫山侧龙潭超单元的 SIMS 锆石 U-Pb 测年结果显示形成于 218 ± 0.8 Ma, 李建华等 (2014) 利用 SHRIMP 锆石 U-Pb 法获得了龙潭超单元 215.9 ± 1.9 Ma 和 212.2 ± 2.1 Ma 的成岩年龄, Fu *et al.* (2015) 针对杏枫山西侧的龙藏湾超单元 SIMS 锆石 U-Pb 测年的结果显示该岩体在 215.3 ± 3.1 Ma 至 209.3 ± 4 Ma 之间均有活动, 徐接标 (2017) 利用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 法获得了小沙江和龙藏湾超单元的形成时间为 215.4 ± 1.3 Ma、 215.6 ± 1.2 Ma。不难发现, 本次获得的杏枫山钨矿成矿年龄与前人研究获得的白马山岩体成岩年龄吻合很好。此外, 白马山岩体为一还原性的钛铁花岗岩, 这一点也与杏枫山矿区砂卡岩钨矿具有还原性的特征相契合。基于以上论述, 我们推测该矿的形成应与同期的白马山岩浆热液活动有关。

4.3 湘中地区花岗岩与钨成矿的关系

本文与前人研究数据均表明, 湘中地区印支晚期存在区域性的成岩成矿作用, 其中湘中地区的钨成矿作用与金、锑成矿作用同期, 主要集中在 230 ~ 200 Ma, 并与该区中酸性岩

浆岩活动处于同一时限(图 10)。

关于湘中一带的钨成矿作用,我们认为其与该区中酸性岩浆活动密切相关,理由如下:

(1) 钨矿成矿与岩浆岩有紧密的时空联系:湘中一带的钨矿大部分在空间分布上与已出露的或者隐伏的中酸性岩有关(图 1)。例如木瓜园钨矿产于岩体之中(陕亮等, 2019),栗山坡、上茶山、寨溪山、牛角界等钨矿床,则赋存于岩体与围岩的接触带(梁玉明, 2015; 苏康明等, 2016);而大溶溪、包金山、曹家坝以及本次研究的杏枫山等钨矿,则与邻近的花岗岩或者隐伏岩体有关(张龙升等, 2014; 鞠培蛟等, 2016; Xie *et al.*, 2019; 彭建堂等, 2021);其次,目前已获得的该区钨矿床的成矿年龄,与相关岩体的成岩年龄符合较好(图 10),如木瓜园斑岩型钨矿,其与白钨矿共生的辉钨矿 Re-Os 等时线年龄为 225.4 ± 1.4 Ma,与其赋存的三仙坝岩体锆石 U-Pb 年龄 224.2 ± 2.0 Ma 一致(陕亮等, 2019);大溶溪层控砂卡岩钨矿中与白钨矿共生的辉钨矿 Re-Os 等时线年龄为 224.3 ± 3.9 Ma,与邻近的大神山岩体的锆石 U-Pb 年龄 224.3 ± 1.0 Ma 一致(张龙升等, 2014),本次研究获得杏枫山层控砂卡岩钨矿的年龄为 215.2 ± 2.7 Ma,与白马山花岗岩的形成年龄一致。钨矿与花岗岩之间紧密的时空联系表明该区钨矿在成因上应与中酸性岩浆有关。

(2) 湘中一带的印支期花岗岩均具有明显的还原性特征,属钛铁矿花岗岩(徐接标, 2017),其 Fe^{3+}/Fe^T 均小于 0.4(李伟, 2019);而相关的钨矿床亦具有明显的还原性特征,矿床中发育钙铝榴石、钙铁辉石、毒砂、磁黄铁矿、低 Mo 白钨矿、热液钛铁矿等还原性矿物组合(梁玉明, 2015; 鞠培蛟等, 2016; Xie *et al.*, 2019; 张龙升等, 2020),其还原性应该是继承了成矿岩浆热液体系还原特征的结果。

5 结论

(1) 杏枫山砂卡岩钨矿中的钨石具有典型热液钨石的地球化学特征,具有较高的 F 、 Al_2O_3 , 较低的 TiO_2 、 ΣREE 以及极低的 Th/U 。另外,其具有较高的 W 且不含 Mo ,表明其形成的热液流体具富 W 贫 Mo 的特征。

(2) 该钨石的稀土配分模式为左倾式的轻稀土亏损、重稀土富集型,正 Ce 、 Eu 异常明显,其形成的环境具有还原的特征。

(3) 杏枫山砂卡岩钨矿形成于 215.2 ± 2.7 Ma,与白马山印支期岩体侵位时间吻合,该矿为白马山岩浆热液作用的产物。

(4) 湘中地区钨成矿集中在 230~200 Ma,主要与同期的还原性花岗岩岩浆活动有关,两者均为湘中印支晚期区域性成岩成矿作用的产物。

致谢 在本文完成过程中,野外工作得到了湖南金杏矿业有限公司副总经理刘鹏程,地测部门的刘宏钦部长、刘佳工

程师、肖鸿杰工程师等全体工作人员的支持与帮助; LA-ICP-MS 测试得到了矿床地球化学国家重点实验室唐燕文老师、韩俊杰工程师的指导和帮助;文章成文过程中得到了邢朗彰博士、邓卫博士、魏潞明博士的帮助;中国地质科学院刘俊辰博士以及另一名匿名审稿专家提出了诸多宝贵修改意见;在此一并致谢!

References

- Bai DY, Jia BH, Wang XH, Peng YY, Jia PY and Ling YX. 2013. Kinematics of tectonic deformations of the western Xiangzhong basin and its tectonic mechanism. *Acta Geologica Sinica*, 87(12): 1791–1802 (in Chinese with English abstract)
- Bali E, Audétat A and Keppler H. 2011. The mobility of U and Th in subduction zone fluids: An indicator of oxygen fugacity and fluid salinity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(4): 597–613
- Chang ZS, Shu QH and Meinert LD. 2019. Skarn deposits of China. In: Chang ZS and Goldfarb RJ (eds.). *Mineral Deposits of China*. Littleton: Society of Economic Geologists, 22: 189–234
- Che XD, Linnen RL, Wang RC, Groat LA and Brand AA. 2013. Distribution of trace and rare earth elements in titanite from tungsten and molybdenum deposits in Yukon and British Columbia, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 51(3): 415–438
- Chen YW, Bi XW, Fu SL and Dong SH. 2016. Zircon U-Pb dating and Hf isotope of the felsic dykes in the Longshan Au-Sb deposit in central Hunan Province and their geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3469–3488 (in Chinese with English abstract)
- Chu Y, Lin W, Faure M, Wang QC and Ji WB. 2012. Phanerozoic tectonothermal events of the Xuefengshan Belt, central South China: Implications from U-Pb age and Lu-Hf determinations of granites. *Lithos*, 150: 243–255
- Deng XD, Li JW, Zhou MF, Zhao XF and Yan DR. 2015. In-situ LA-ICPMS trace elements and U-Pb analysis of titanite from the Mesozoic Ruanjiawan W-Cu-Mo skarn deposit, Daye district, China. *Ore Geology Reviews*, 65: 990–1004
- Ding X, Sun WD, Wang FY, Chen LL, Li QL and Chen FK. 2012. Single-grain mica Rb-Sr isochron ages and mineral chemistry for the Weishan pluton in Hunan Province and implications on petrogenesis and mineralization of Mesozoic composite granite in South China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3823–3840 (in Chinese with English abstract)
- Duan Z and Li JW. 2017. Zircon and titanite U-Pb dating of the Zhangjiawa iron skarn deposit, Luxi district, North China Craton: Implications for a craton-wide iron skarn mineralization. *Ore Geology Reviews*, 89: 309–323
- Fisher CM, Bauer AM, Luo Y, Sarkar C, Hanchar JM, Vervoort JD, Tapster SR, Horstwood M and Pearson DG. 2020. Laser ablation split-stream analysis of the Sm-Nd and U-Pb isotope compositions of monazite, titanite, and apatite: Improvements, potential reference materials, and application to the Archean Saglek Block gneisses. *Chemical Geology*, 539: 119493
- Fu SL, Hu RZ, Bi XW, Chen YW, Yang JH and Huang Y. 2015. Origin of Triassic granites in central Hunan Province, South China: Constraints from zircon U-Pb ages and Hf and O isotopes. *International Geology Review*, 57(2): 97–111
- Fu SL, Hu RZ, Chen YW and Luo JC. 2016. Chronology of the Longshan Au-Sb deposit in central Hunan Province: Constraints from pyrite Re-Os and zircon U-Th/He isotopic dating. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3507–3517 (in Chinese with English abstract)
- Fu Y, Sun XM, Zhou HY, Lin H and Yang TJ. 2016. In-situ LA-ICP-MS U-Pb geochronology and trace elements analysis of polygenetic

- titanite from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 77: 43–56
- Fu Y, Sun XM, Hollings P, Li DF and Yang TJ. 2018. Geochronology and trace element geochemistry of titanite in the Machangqing Cu-Mo-dominated polymetallic deposit, Yunnan Province, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 158: 398–414
- Gao P, Zheng YF and Zhao ZF. 2017. Triassic granites in South China: A geochemical perspective on their characteristics, petrogenesis, and tectonic significance. *Earth-Science Reviews*, 173: 266–294
- Gaspar LM and Inverno CMC. 2000. Mineralogy and metasomatic evolution of distal strata-bound scheelite skarns in the Riba de Alva Mine, Northeastern Portugal. *Economic Geology*, 95(6): 1259–1275
- Gawęda A, Szopa K, Chew D, O'Sullivan GJ, Burda J, Klötzli U and Golonka J. 2018. Variscan post-collisional cooling and uplift of the Tatra Mountains crystalline block constrained by integrated zircon, apatite and titanite LA-(MC)-ICP-MS U-Pb dating and rare earth element analyses. *Chemical Geology*, 484: 191–209
- Hayden LA, Watson EB and Wark DA. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(4): 529–540
- Higgins JB and Ribbe PH. 1976. The crystal chemistry and space groups of natural and synthetic titanites. *American Mineralogist*, 61(9–10): 878–888
- Horie K, Hidaka H and Gauthier-Lafaye F. 2008. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral phases for actinides. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33(14–16): 962–968
- Hu H, Li JW and McFarlane CRM. 2017a. Hydrothermal titanite from the Chengchao iron skarn deposit: Temporal constraints on iron mineralization, and its potential as a reference material for titanite U-Pb dating. *Mineralogy and Petrology*, 111(4): 593–608
- Hu H, Li JW, McFarlane CRM, Luo Y and McCarron T. 2017b. Textures, trace element compositions, and U-Pb ages of titanite from the Mangling granitoid pluton, East Qinling Orogen: Implications for magma mixing and destruction of the North China Craton. *Lithos*, 284–285: 50–68
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579–588
- Hu RZ, Fu SL, Huang Y, Zhou MF, Fu SH, Zhao CH, Wang YJ, Bi XW and Xiao JF. 2017c. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 9–34
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization. In: Skinner B J (ed.). *Economic Geology, Seventy-Fifth Anniversary Volume*. El Paso, Tex.: Economic Geology Publishing Company, 75: 458–484
- Ju PJ, Lai JQ, Mo QY, Shi J, Tan HY and Tao SL. 2016. Ore-forming fluid characteristics and genesis of Baojinshan gold deposit in Shuangfeng County, Hunan Province, China. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 26(12): 2625–2639 (in Chinese with English abstract)
- Kennedy AK, Kamo SL, Nasdala L and Timms NE. 2010. Grenville skarn titanite: Potential reference material for SIMS U-Th-Pb analysis. *The Canadian Mineralogist*, 48(6): 1423–1443
- Kirkland CL, Yakymchuk C, Gardiner NJ, Szilas K, Hollis J, Olierook H and Steenfelt A. 2020. Titanite petrochronology linked to phase equilibrium modeling constrains tectono-thermal events in the Akia Terrane, West Greenland. *Chemical Geology*, 536: 119467
- Larsen RB. 1991. Tungsten skarn mineralizations in a regional metamorphic terrain in northern Norway: A possible metamorphic ore deposit. *Mineralium Deposita*, 26(4): 281–289
- Li HQ, Wang DH, Chen FW, Mei YP and Cai H. 2008. Study on chronology of the Chanziping and Daping gold deposit in Xuefeng Mountains, Hunan Province. *Acta Geologica Sinica*, 82(7): 900–905 (in Chinese with English abstract)
- Li J, Xu LL, Bi XW, Tang YY, Sheng XY, Yu HJ, Liu G and Ma R. 2020. New titanite U-Pb and molybdenite Re-Os ages for a hydrothermal vein-type Cu deposit in the Laping Basin, Yunnan, SW China: Constraints on regional metallogeny and implications for exploration. *Mineralium Deposita*, 56: 441–456
- Li JH, Zhang YQ, Xu XB, Li HL, Dong SW and Li TD. 2014. SHRIMP U-Pb dating of zircons from the Baimashan Longtan super-unit and Wawutang granites in Hunan Province and its geological implication. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(1): 158–175 (in Chinese with English abstract)
- Li JW, Deng XD, Zhou MF, Liu YS, Zhao XF and Guo JL. 2010. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China. *Chemical Geology*, 270(1–4): 56–67
- Li W, Xie GQ, Mao JW, Zhang ZY, Fu B and Lu S. 2018. Muscovite ⁴⁰Ar/³⁹Ar and in situ sulfur isotope analyses of the slate-hosted Gutaishan Au-Sb deposit, South China: Implications for possible Late Triassic magmatic-hydrothermal mineralization. *Ore Geology Reviews*, 101: 839–853
- Li W. 2019. Nature and genesis of the Gutaishan and Yuhengtang Au-Sb deposits, Xiangzhong district, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English summary)
- Li ZX and Li XH. 2007. Formation of the 1300-km-wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: A flat-slab subduction model. *Geology*, 35(2): 179–182
- Liang YM. 2015. Characteristics of the typical deposits and mineralization regularity, Chongyangping area, Hunan Province. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English summary)
- Liu YS, Hu ZC, Gao S, Günther D, Xu J, Gao CG and Chen HH. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43
- Liu YS, Hu ZC, Zong KQ, Gao CG, Gao S, Xu JA and Chen HH. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 55(15): 1535–1546
- Lu YL, Peng JT, Yang JH, Hu AX, Li YK, Tan HY and Xiao QY. 2017a. Petrogenesis of the Ziyunshan pluton in central Hunan, South China: Constraints from zircon U-Pb dating, element geochemistry and Hf-O isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6): 1705–1728 (in Chinese with English abstract)
- Lu YL, Peng JT, Yang JH, Li YK, Chen XJ, Zhou X and Li GL. 2017b. Zircon U-Pb ages and Hf-O isotopes of granodiorite-porphry in Baojinshan mining area and their geological significance. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 27(7): 1441–1454 (in Chinese with English abstract)
- Ludwig KR. 2003. *ISOPLLOT 3.00: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley, California: Berkeley Geochronology Center
- Mao JW, Xie GQ, Guo CL and Chen YC. 2007. Large-scale tungsten-tin mineralization in the Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2329–2338 (in Chinese with English abstract)
- Marks MAW, Coulson IM, Schilling J, Jacob DE, Schmitt AK and Markl G. 2008. The effect of titanite and other HFSE-rich mineral (Ti-bearing andradite, zircon, eudialyte) fractionation on the geochemical evolution of silicate melts. *Chemical Geology*, 257(1–2): 153–172
- Peng JT, Hu RZ, Zhao JH, Fu YZ and Lin YX. 2003. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating for Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan. *Chinese Science Bulletin*, 48(23): 2640–2646
- Peng JT, Zhang DL, Hu RZ, Wu MJ and Lin YX. 2008. Sm-Nd and Sr isotope geochemistry of hydrothermal scheelite from the Zhazixi W-Sb Deposit, western Hunan. *Acta Geologica Sinica*, 82(11): 1514–1521 (in Chinese with English abstract)
- Peng JT, Zhang DL, Hu RZ, Wu MJ, Liu XM, Qi L and Yu YG. 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, western Hunan and its

- geological implications. *Geological Review*, 56(6): 810–819 (in Chinese with English abstract)
- Peng JT. 2019. The first discovery of tungsten orebodies with high ore grades in the Xingfengshan gold deposit, Longhui County, Hunan Province. *Geological Review*, 65(3): 664–670 (in Chinese with English abstract)
- Peng JT, Wang C, Li YK, Hu AX, Lu YL and Chen XJ. 2021. Geochemical characteristics and Sm-Nd geochronology of scheelite in the Baojinshan ore district, central Hunan. *Acta Petrologica Sinica*, 37(3): 665–682 (in Chinese with English abstract)
- Plimer IR. 1994. Strata-bound scheelite in meta-evaporites, Broken Hill, Australia. *Economic Geology*, 89(3): 423–437
- Qiu L, Yan DP, Zhou MF, Arndt NT, Tang SL and Qi L. 2014. Geochronology and geochemistry of the Late Triassic Longtan pluton in South China: Termination of the crustal melting and Indosinian orogenesis. *International Journal of Earth Sciences*, 103(3): 649–666
- Sato K. 1980. Tungsten skarn deposit of the Fujigatani Mine, Southwest Japan. *Economic Geology*, 75(7): 1066–1082
- Shan L, Pang YC, Ke XZ, Liu JJ, Chen WH, Niu ZJ, Xu DM, Long WG and Wang BQ. 2019. Diagenetic and metallogenic age of the Muguayuan tungsten polymetallic deposit and its effect on regional mineralization, Taojiang County, northeastern Hunan Province, China. *Geological Science and Technology Information*, 38(1): 100–112 (in Chinese with English abstract)
- Skaarup P. 1974. Strata-bound scheelite mineralisation in skarns and gneisses from the Bindal area, Northern Norway. *Mineralium Deposita*, 9(4): 299–308
- Song SW, Mao JW, Xie GQ, Chen L, Santosh M, Chen GH, Rao JF and Ouyang YP. 2019. In situ LA-ICP-MS U-Pb geochronology and trace element analysis of hydrothermal titanite from the giant Zhuxi W (Cu) skarn deposit, South China. *Mineralium Deposita*, 54(4): 569–590
- Spencer KJ, Hacker BR, Kylander-Clark ARC, Andersen TB, Cottle JM, Stearns MA, Poletti JE and Seward GGE. 2013. Campaign-style titanite U-Pb dating by laser-ablation ICP: Implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure. *Chemical Geology*, 341: 84–101
- Su KM, Lv SJ, Kong LB, Yang FQ and Xiang JF. 2016. Geological characteristics, metallogenetic regularity and model of quartz vein type tungsten deposits in Chongyangping, Hunan Province. *Mineral Deposits*, 35(5): 902–912 (in Chinese with English abstract)
- Sun SS and McDonough WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Sanders AD and Norry MJ (eds.). *Magmatism in Ocean Basins*. Geological Society of London Special Publication, 42(1): 313–345
- Tera F and Wasserburg GJ. 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3): 281–304
- Tiepolo M, Oberti R and Vannucci R. 2002. Trace-element incorporation in titanite: Constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients. *Chemical Geology*, 191(1–3): 105–119
- Wang J, Li SZ, Jin C, Wang YJ, Zhang GW, Liu LP and Liu X. 2010. Dome-and-basin pattern in central Hunan Province: Stages and genesis of fold superposition. *Geotectonica et Metallogenia*, 34(2): 159–165 (in Chinese with English abstract)
- Wang YJ, Fan WM, Sun M, Liang XQ, Zhang YH and Peng TP. 2007. Geochronological, geochemical and geothermal constraints on petrogenesis of the Indosinian peraluminous granites in the South China Block: A case study in the Hunan Province. *Lithos*, 96(3–4): 475–502
- Wang YJ, Fan WM, Zhang GW and Zhang YH. 2013. Phanerozoic tectonics of the South China Block: Key observations and controversies. *Gondwana Research*, 23(4): 1273–1305
- Wang YL, Chen YC, Wang DH, Xu Y and Chen ZH. 2012. Scheelite Sm-Nd dating of the Zhazixi W-Sb deposit in Hunan and its geological significance. *Geology in China*, 39(5): 1339–1344 (in Chinese with English abstract)
- Xiao JY, Peng JT, Hu AX and Mu L. 2020. Characteristics of fluid inclusions of the Xingfengshan gold deposit, central Hunan, and its genetic implications. *Geological Review*, 66(5): 1376–1392 (in Chinese with English abstract)
- Xie GQ, Mao JW, Bagas L, Fu B and Zhang ZY. 2019. Mineralogy and titanite geochronology of the Caojiaba W deposit, Xiangzhong metallogenic province, southern China: Implications for a distal reduced skarn W formation. *Mineralium Deposita*, 54(3): 459–472
- Xie L, Wang RC, Chen J and Zhu JC. 2010. Mineralogical evidence for magmatic and hydrothermal processes in the Qitianling oxidized tin-bearing granite (Hunan, South China): EMP and (MC)-LA-ICPMS investigations of three types of titanite. *Chemical Geology*, 276(1–2): 53–68
- Xu JB. 2017. Early Paleozoic-Mesozoic magmatism and its constraints on the mineralization in Baimashan, Hunan Province. Master Degree Thesis. Changsha: Central South University (in Chinese with English summary)
- Yao ZK and Zhu RB. 1995. Geologic characteristics and metallogenic prognosis of Fuzhuxi gold deposit in Hunan Province. *Uranium Geology*, 11(6): 344–349 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SD, Williams-Jones AE, Mao JW, Zhao PL, Yan C and Zhang DL. 2018. The origin of the Zhangjialong tungsten deposit, South China: Implications for W-Sn mineralization in large granite batholiths. *Economic Geology*, 113(5): 1193–1208
- Yuan SD, Williams-Jones AE, Romer RL, Zhao PL and Mao JW. 2019. Protolith-related thermal controls on the decoupling of Sn and W in Sn-W metallogenic provinces: Insights from the Nanling region, China. *Economic Geology*, 114(5): 1005–1012
- Zhang DL, Huang DZ, Zhang HF, Wang GQ and Du GF. 2016. Chronological framework of basement beneath the Xiangzhong Basin: Evidence by U-Pb ages of detrital zircons from Xikuangshan. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3456–3468 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LS, Peng JT, Zhang DL, Hu AX and Yang JH. 2012. Geochemistry and petrogenesis of the indosinian dashenshan granite, Western Hunan, South China. *Geotectonica et Metallogenia*, 36(1): 137–148 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LS, Peng JT, Hu AX, Lin FM and Zhang T. 2014. Re-Os dating of molybdenite from Darongxi tungsten deposit in Western Hunan and its geological implications. *Mineral Deposits*, 33(1): 181–189 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LS, Peng JT and Lin FM. 2020. Mineralogical, geochemical characteristics and formation mechanism of skarn minerals in the Darongxi tungsten deposit, western Hunan. *Geological Review*, 66(1): 113–139 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZY, Xie GQ, Mao JW, Liu WG, Olin P and Li W. 2019. Sm-Nd dating and in-situ LA-ICP-MS trace element analyses of scheelite from the Longshan Sb-Au Deposit, Xiangzhong Metallogenic Province, South China. *Minerals*, 9(2): 87
- Zhao JH, Peng JT, Hu RZ and Fu YZ. 2005. Chronology, petrology, geochemistry and tectonic environment of Banxi quartz porphyry dikes, Hunan Province. *Acta Geoscientia Sinica*, 26(6): 525–534 (in Chinese with English abstract)
- Zhao ZX, Xu ZW, Miao BH, Zuo CH, Lu JJ, Lu R and Chen JQ. 2015. Diagenetic age and material source of the Guandimiao granitic batholith, Hengyang City, Hunan Province. *Acta Geologica Sinica*, 89(7): 1219–1230 (in Chinese with English abstract)
- Zhu QQ, Xie GQ, Jiang ZS, Sun JF and Li W. 2014. Characteristics and in situ U-Pb dating of hydrothermal titanite by LA-ICPMS of the Jingshandian iron skarn deposit, Hubei Province. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1322–1338 (in Chinese with English abstract)
- Zhu YN and Peng JT. 2015. Infrared microthermometric and noble gas isotope study of fluid inclusions in ore minerals at the Woxi orogenic Au-Sb-W deposit, western Hunan, South China. *Ore Geology Reviews*, 65: 55–69

附中文参考文献

- 柏道远, 贾宝华, 王先辉, 彭云益, 贾朋远, 凌跃新. 2013. 湘中盆地西部构造变形的运动学特征及成因机制. 地质学报, 87(12): 1791–1802
- 陈佑纬, 毕献武, 付山岭, 董少花. 2016. 湘中地区龙山金锑矿床酸性岩脉 U-Pb 年代学和 Hf 同位素特征及其地质意义. 岩石学报, 32(11): 3469–3488
- 丁兴, 孙卫东, 汪方跃, 陈林丽, 李秋立, 陈福坤. 2012. 湖南沅山岩体多期云母的 Rb-Sr 同位素年龄和矿物化学组成及其成矿指示意义. 岩石学报, 28(12): 3823–3840
- 付山岭, 胡瑞忠, 陈佑纬, 骆金诚. 2016. 湘中龙山大型金锑矿床成矿时代研究: 黄铁矿 Re-Os 和锆石 U-Th/He 定年. 岩石学报, 32(11): 3507–3517
- 鞠培姣, 赖健清, 莫青云, 石坚, 谭辉跃, 陶诗龙. 2016. 湖南双峰县包金山金矿成矿流体与矿床成因. 中国有色金属学报, 26(12): 2625–2639
- 李华芹, 王登红, 陈富文, 梅玉萍, 蔡红. 2008. 湖南雪峰山地区铲子坪和大坪金矿成矿作用年代学研究. 地质学报, 82(7): 900–905
- 李建华, 张岳桥, 徐先兵, 李海龙, 董树文, 李廷栋. 2014. 湖南白马山龙潭超单元、瓦屋塘花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义. 吉林大学学报(地球科学版), 44(1): 158–175
- 李伟. 2019. 湘中地区古台山和玉横塘 Au-Sb 矿床成矿机制研究. 博士学位论文. 武汉: 中国地质大学
- 梁玉明. 2015. 湖南省崇阳坪地区钨矿典型矿床特征及成矿规律. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 鲁玉龙, 彭建堂, 阳杰华, 胡阿香, 李玉坤, 谭辉跃, 肖秋越. 2017a. 湘中紫云山岩体的成因: 锆石 U-Pb 年代学、元素地球化学及 Hf-O 同位素制约. 岩石学报, 33(6): 1705–1728
- 鲁玉龙, 彭建堂, 阳杰华, 李玉坤, 陈宪佳, 周溪, 李干龙. 2017b. 湘中包金山矿区花岗闪长斑岩的锆石 U-Pb 年龄、Hf-O 同位素组成及其地质意义. 中国有色金属学报, 27(7): 1441–1454
- 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
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 2003. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英 Ar-Ar 定年. 科学通报, 48(18): 1976–1981
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 林源贤. 2008. 湘西渣滓溪钨锑矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球化学. 地质学报, 82(11): 1514–1521
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪钨锑矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义. 地质论评, 56(6): 810–819
- 彭建堂. 2019. 湖南杏枫山金矿区首次发现高品位的钨矿体. 地质论评, 65(3): 664–670
- 彭建堂, 王川, 李玉坤, 胡阿香, 鲁玉龙, 陈宪佳. 2021. 湘中包金山矿区白钨矿的地球化学特征及 Sm-Nd 同位素年代学. 岩石学报, 37(3): 665–682
- 陕亮, 庞迎春, 柯贤忠, 刘家军, 陈文辉, 牛志军, 徐德明, 龙文国, 王滨清. 2019. 湖南省东北部地区桃江县木瓜园钨多金属矿成矿时代及其对区域成矿作用的启示. 地质科技情报, 38(1): 100–112
- 苏康明, 吕书君, 孔令兵, 杨富全, 向军峰. 2016. 湖南崇阳坪地区石英脉型钨矿床的地质特征、成矿规律及成矿模式. 矿床地质, 35(5): 902–912
- 王建, 李三忠, 金宠, 王岳军, 张国伟, 刘丽萍, 刘鑫. 2010. 湘中地区穹窿构造: 褶皱叠加期次和成因. 大地构造与成矿学, 34(2): 159–165
- 王永磊, 陈毓川, 王登红, 徐珏, 陈郑辉. 2012. 湖南渣滓溪 W-Sb 矿床白钨矿 Sm-Nd 测年及其地质意义. 中国地质, 39(5): 1339–1344
- 肖静芸, 彭建堂, 胡阿香, 木兰. 2020. 湘中杏枫山金矿床流体包裹体特征及其对矿床成因的指示. 地质论评, 66(5): 1376–1392
- 徐接标. 2017. 湖南白马山早古生代-中生代岩浆活动及其对成矿的约束. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学
- 姚振凯, 朱蓉斌. 1995. 湖南符竹溪金矿床地质特征和成矿预测. 铀矿地质, 11(6): 344–349
- 张东亮, 黄德志, 张宏法, 王国强, 杜高峰. 2016. 湘中盆地基底的时代格架: 来自锡矿山碎屑锆石 U-Pb 年龄的证据. 岩石学报, 32(11): 3456–3468
- 张龙升, 彭建堂, 张东亮, 胡阿香, 阳杰华. 2012. 湘西大神山印支期花岗岩的岩石学和地球化学特征. 大地构造与成矿学, 36(1): 137–148
- 张龙升, 彭建堂, 胡阿香, 林芳梅, 张婷. 2014. 湘西大溶溪钨矿床中辉钨矿 Re-Os 同位素定年及其地质意义. 矿床地质, 33(1): 181–189
- 张龙升, 彭建堂, 林芳梅. 2020. 湘西大溶溪钨矿床矽卡岩矿物的矿物学、地球化学特征及其形成机制. 地质论评, 66(1): 113–139
- 赵军红, 彭建堂, 胡瑞忠, 符亚洲. 2005. 湖南板溪脉岩的年代学、岩石学、地球化学及其构造环境. 地球学报, 26(6): 525–534
- 赵增霞, 徐兆文, 缪柏虎, 左昌虎, 陆建军, 路睿, 陈进全. 2015. 湖南衡阳关帝庙花岗岩岩基形成时代及物质来源探讨. 地质学报, 89(7): 1219–1230
- 朱乔乔, 谢桂青, 蒋宗胜, 孙金凤, 李伟. 2014. 湖北金山店大型矽卡岩型铁矿热液榴石特征和原位微区 LA-ICPMS U-Pb 定年. 岩石学报, 30(5): 1322–1338