

湖南柿竹园矿田柴山石英脉型钨矿体的发现及其深部勘查指示*

李陈浩¹, 赵正^{1**}, 陈振宇¹, 邓迪¹, 李岩林²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2 湖南柿竹园有色金属有限责任公司, 湖南 郴州 423037)

摘要 湖南柿竹园矿田以矽卡岩型钨锡多金属矿床集中产出而闻名。近期在柴山矿区坑探新揭露了一组石英脉型钨矿体, 该组矿体穿切早期矽卡岩, 成矿明显较晚, 这不仅为柿竹园深部找矿增添了新的线索, 也为研究区内矽卡岩型钨矿与石英脉型钨矿的成因联系问题提供了理想场地。文章以柴山石英脉型钨矿为研究对象, 对其黑钨矿、白钨矿和石英开展了矿物地球化学和流体包裹体研究。结果显示: 柴山黑钨矿表现为明显负 Eu 异常的左倾型稀土元素配分模式, 与瑶岗仙黑钨矿类似; 石英脉中白钨矿则表现为负 Eu 异常的平坦型稀土元素配分模式, 这与区内矽卡岩型白钨矿类似, 但分馏效应不明显, Mo 含量也明显偏低; 同一矿体中白钨矿的 Y/Ho 比值 (6.21~22.35) 明显高于黑钨矿的 Y/Ho 比值 (4.61~5.95), 这可能与晚期萤石的晶出有关。白钨矿和石英流体包裹体温度和盐度明显低于矽卡岩型钨矿, 显示出中高温、中低盐度成矿流体特征。结合矿物学和流体包裹体的研究成果及矿体产出特征, 指示柴山石英脉型钨矿与矽卡岩型钨矿为不同源、不同期次的岩浆热液产物, 石英脉型钨矿的成矿流体可能源自柿竹园矿田千里山黑云母花岗岩主体侵入之后的更晚一期花岗质岩浆活动, 并由此推测矿区南段深部存在一期更晚的岩浆成矿作用, 成因上与石英脉型钨矿化相关, 预测柿竹园矿田柴山矽卡岩型矿体之深部仍存“第二找矿空间”。

关键词 石英脉型; 地球化学; 流体包裹体; 柿竹园

中图分类号: P618.67

文献标志码: A

Discovery of quartz vein-type tungsten ore body in Chaishan deposit of Shizhuyuan ore field, South Hunan and its indication for deep prospecting

LI ChenHao¹, ZHAO Zheng¹, CHEN ZhenYu¹, DENG Di¹ and LI YanLin²

(1 MNR Key laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Hunan Shizhuyuan Non-ferrous Metal Corporation, Chenzhou 423037, Hunan, China)

Abstract

The Shizhuyuan ore field in Hunan is well-known for its rich concentration of skarn-type tungsten-tin polymetallic deposits. Recent pit exploration at the Chaishan deposit has unveiled a group of newly discovered quartz vein-type tungsten ore body. The ore body intersects the early skarn, indicating a distinctly late mineralization phase. The discovery not only presents a novel clue for deep exploration in the Shizhuyuan ore field, but also offers an ideal location for investigating the genetic relationship between skarn-type tungsten ore and quartz vein-type tungsten ore in this region. This study investigates the mineral geochemistry and fluid inclusions of wolfram-

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号: 2022YFC2905101)、国家自然科学基金地质联合基金重点项目(编号: U2344207)和国家自然科学基金(编号: 41973046)联合资助

第一作者简介 李陈浩, 男, 1999 年生, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: 1505851359@qq.com

** 通讯作者 赵正, 男, 1984 年生, 研究员, 博士生导师, 主要从事矿床学研究。Email: kevin8572@hotmail.com

收稿日期 2023-08-08; 改回日期 2024-05-13。张绮玲编辑。

ite, scheelite, and quartz in the Chaishan quartz vein-type tungsten deposit. The results show that the Chaishan wolframite displays a left-inclin distribution pattern of REE with a noticeable negative Eu anomaly, similar to the geochemical characteristics observed in the wolframite of the Yaogangxian deposit. Scheelite found within quartz veins exhibits a flat REE distribution pattern with a negative Eu anomaly, which is similar to that of skarn-type scheelite in the surrounding area. However, there is no discernible fractionation effect, and the Mo content remains significantly low. The Y/Ho ratio of scheelite (ranging from 6.21 to 22.35) within the same ore body significantly surpasses that of wolframite (ranging from 4.61 to 5.95), a phenomenon likely attributable to the late-stage crystallization of fluorite. The temperature and salinity of fluid inclusions within scheelite and quartz notably differ from those observed in skarn-type tungsten deposits, exhibiting traits indicative of medium to high temperatures and medium to low salinity levels in the ore-forming fluids. Considering the findings from mineralogical studies, fluid inclusions analysis, and the ore body's occurrence features, it is inferred that the Chaishan quartz vein-type tungsten deposit and the skarn-type tungsten deposit are distinct magmatic hydrothermal formations originating from disparate sources and geological stages. The ore-forming fluid associated with the quartz vein-type tungsten deposit is postulated to originate from the later stages of granitic magmatism subsequent to the emplacement of the Qianlishan biotite granite in the Shizhuyuan ore field. It is conjectured there is a late-stage magmatic mineralization in the deeper regions of the southern section of the mining area, potentially interconnected with the quartz vein-type tungsten mineralization. It is anticipated that there exists untapped "second prospecting space" within the deeper sections of the Chaishan skarn-type ore body within the Shizhuyuan ore field.

Key words: quartz vein-type, geochemistry, fluid inclusion, Shizhuyuan

柿竹园矿田位于南岭成矿带中段,以柿竹园、红旗岭、野鸡尾、柴山和玛瑙山等大-中型钨锡铅锌多金属矿床集中发育为特色。矿田内的各类矿体围绕千里山岩体分布,在近接触带发育云英岩型-矽卡岩型 W-Sn-Mo-Bi 矿化,远接触带则产出热液交代型的 Pb-Zn-Ag 矿体(毛景文等, 1994; Mao et al., 1995), 两类矿体在时间和空间上具有密切的成因联系(毛景文等, 1998; Zhao P L et al., 2018; 廖煜钟, 2019)。柴山钨多金属矿床位于千里山岩体南部、柿竹园多金属矿床之西侧,矿化类型主要为矽卡岩型和云英岩型白钨矿及浅部热液脉型铅锌矿,前人查明了其矿床地质特征和铅锌矿体的成矿流体来源及演化过程,认为浅部的铅锌矿体是区内燕山早期花岗质岩浆热液成矿作用的产物(武丽艳等, 2009; 吴胜华等, 2012)。近期,项目组与柿竹园公司在柴山矿床深部找矿实施坑探过程中,新揭露了一组石英脉型钨矿体,该矿脉富含长柱状黑钨矿和团块状白钨矿,柴山由浅至深表现出热液脉型 Pb-Zn→矽卡岩型 W-Sn-Mo-Bi→石英脉型 W 的矿化结构,尤其是这组石英脉型钨矿化的形成机制及其与矽卡岩型钨矿化的成因联系问题,对柿竹园大规模钨多金属成矿物质聚集机制及区内深部找矿工作具有重要研究价值。石英脉中的白钨矿和黑钨矿富含稀土元素和微量元素,

两者的地球化学特征是揭示成矿流体来源和成矿环境演化的有效途径(Harlaux et al., 2018; Zhang et al., 2018),结合矿物中的流体包裹体数据,可以进一步揭示结晶过程中成矿流体的成分和性质(Blundy et al., 2015)。本文以柴山新发现的石英脉型钨矿为研究对象,对其中的黑钨矿和白钨矿开展电子探针和 LA-ICP-MS 测试,对白钨矿及石英中的流体包裹体进行显微测温,分析了成矿物质来源、成矿环境演化和成矿流体的物理性质,并与柿竹园矿田内各类钨矿化特征进行对比,探讨了石英脉型矿化与矽卡岩矿化的成因联系,为深部找矿工作提供了新的理论依据。

1 矿床地质

柿竹园矿田位于湘南矿集区中部,该区域地层出露较为齐全,除缺失奥陶系和志留系外,震旦系至第四系均有分布(图1)。震旦系—寒武系由连续沉积的复理石建造组成,泥盆系—三叠系下统主要由碳酸盐岩与滨海-浅海相及海陆交互的碎屑岩组成的复杂沉积岩相,三叠系上统—侏罗系为陆相含煤盆地建造,白垩系—古近系广泛分布红色陆相裂陷盆地沉积(王昌烈等, 1987; 毛景文等, 1996)。该区受加里东运动、印支运动和燕山运动的影响,形成

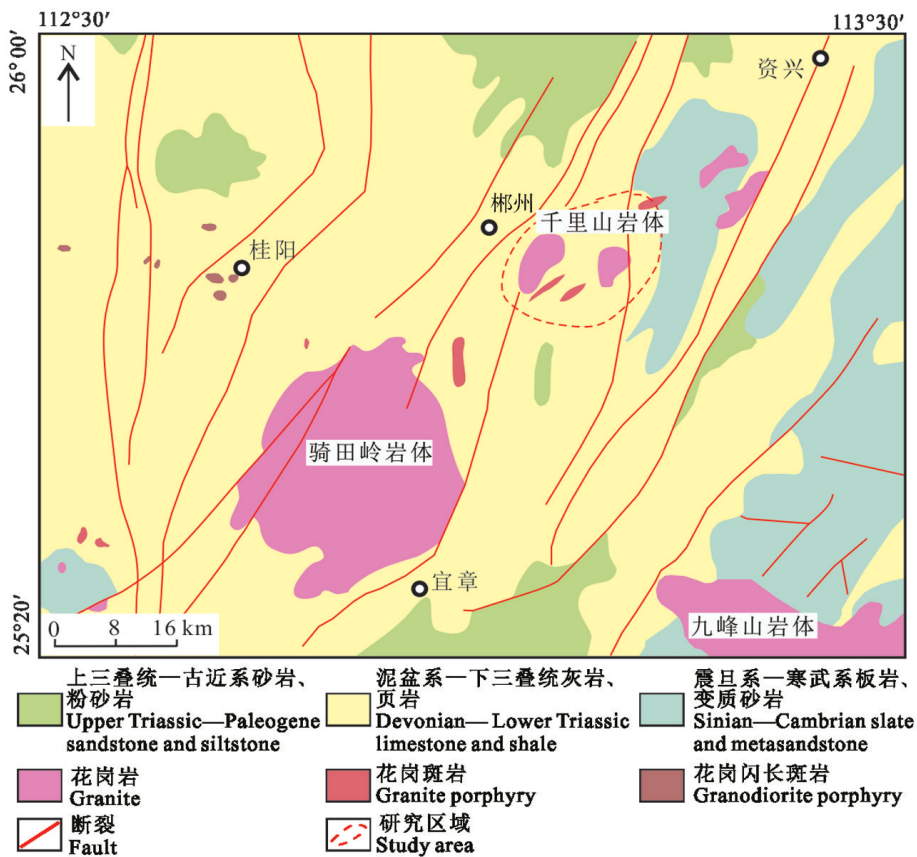


图1 湘南矿集区地质简图(据王登红等, 2018)

Fig. 1 Simplified geological map of the southern Hunan ore concentration area (after Wang et al., 2018)

了由前泥盆系基底构造层、上部古生界一下部中生界构造层和中新生界盖层构造层所组成的复杂构造格局,区内褶皱为一系列NNE-近NE向的复式褶皱,断裂构造主要由西侧的郴州-临武断裂和东侧的资兴-曹田断裂所组成(毛景文等, 1998)。湘南地区发育多期的中酸性、酸性花岗岩侵入体,形成时代主要为加里东期、印支期和燕山期,区域成矿作用多与燕山期的花岗岩相关(成永生, 2016; Zhao W W et al., 2018)(图1)。

柴山矿床位于东坡-月枚复式向斜北端、千里山岩体南侧(图2),出露地层主要为泥盆系上统余田桥组泥灰岩、泥质条带灰岩、碳质条带灰岩和锡矿山组白云质灰岩。区内断裂走向为NW向、NE向和SN向,NE向和SN向断裂为主要控矿构造。柴山矿区出露岩体为似斑状黑云母花岗岩和花岗斑岩,在似斑状黑云母花岗岩岩体周边发育大面积的矽卡岩和W-Sn-Mo-Bi矿体(图3a、b)。矿床内矿石矿物主要为白钨矿、黑钨矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿

和锡石,脉石矿物主要为石英、云母、石榴子石、萤石、独居石、符山石、硅灰石、绿帘石和十字石。钨矿化主要分布在矽卡岩、云英岩和石英脉中。其矿化强度随深度增加表现出先加强后减弱的特点(图3a),500 m中段矿化最弱,在云英岩脉和矽卡岩中可见少量浸染状白钨矿;450 m中段矿化最强,在云英岩脉和矽卡岩中可见大量团块状白钨矿,在石英脉中可见长柱状黑钨矿和团块状白钨矿;400 m中段矿化较弱,白钨矿呈浸染状分布在云英岩和矽卡岩中。

柴山石英脉型钨矿化目前仅发现于450 m中段的一处坑道内,产状为 $136^{\circ}\angle 23^{\circ}$,其脉幅宽10~23 cm,延伸可达200 m,脉体明显穿插早期矽卡岩和云英岩脉,后又被侵入的细小云英岩脉所错断(图3c、d)。脉中主要矿物有石英(35%)、白钨矿(20%)、钾长石(20%)、黑钨矿(15%)、萤石(8%)和独居石(2%)(图4 a-c)。黑钨矿呈长柱状,半自形结构,粒径1~15 mm,部分可见溶蚀结构;白钨矿多为团块状,部分为浸染状,粒状结构和环带结构,粒径0.5~8 mm,可见少量流

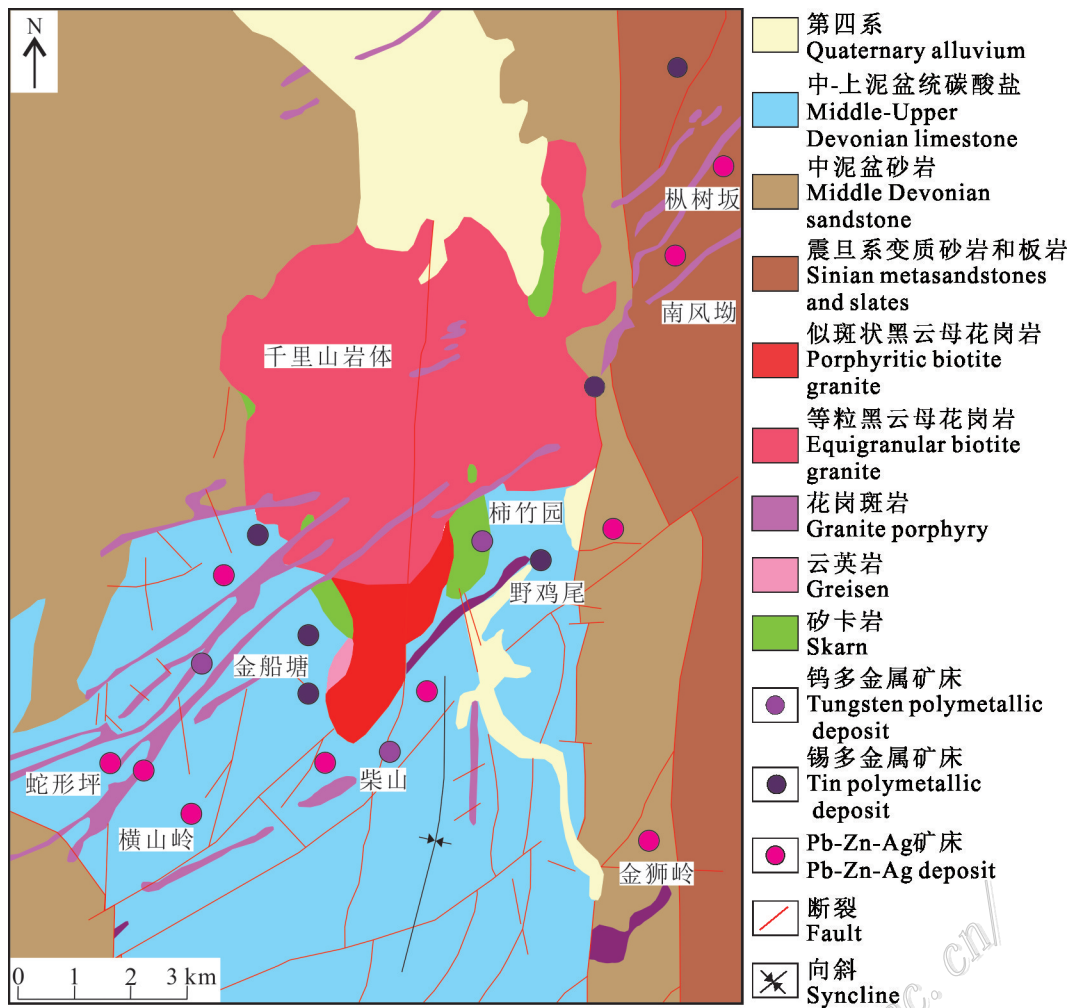


图2 柿竹园矿田地质图(据毛景文等, 2011)

Fig. 2 Geological map of the Shizhuyuan ore field(after Mao et al., 2011)

体包裹体(图4d),并与黑钨矿交代现象普遍;石英、钾长石、萤石和独居石多呈粒状分布在白钨矿和黑钨矿周围,粒径为0.05~1 mm,与黑钨矿和白钨矿共生的石英中可见少量流体包裹体(图4e)。

2 样品采集与实验方法

本次工作采集柴山450中段石英脉型钨矿化样品3块,对石英脉中黑钨矿和白钨矿开展电子探针和LA-ICP-MS测试,对白钨矿和石英中的流体包裹体进行显微测温工作。

在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室对黑钨矿和白钨矿进行背散射电子图像(BSE)拍摄和电子探针分析,所用仪器为日本公司生产的JEOL JXA-iHP200F场发射电子探针。测试条件为:

加速电压为15 kV,电流为15 nA,束斑直径为1 μm ,仪器的检测限制为0.01%~0.05%。标样采用天然矿物或合成金属氧化物国家标准,采用ZAF校正法。

黑钨矿和白钨矿的原位微量元素分析在国家地质实验测试中心完成,所用仪器为Agilent公司生产的8900 ICP-MS Triple Quad,配合NWR 193TM激光剥蚀系统。实验采用He作为剥蚀物质的载气,激光束斑直径为50 μm ,脉冲频率8 Hz,剥蚀时间为50 s,校正步骤在外部完成,每10个样品使用2个NIST SRM 610和1个NIST SRM 612,以Ca作为内部标准校正仪器漂移,使用ICP-MS DataCal11.4程序对数据进行处理(Li et al., 2018)。

白钨矿和石英中的流体包裹体测试分析在中国地质科学院矿产资源研究所流体包裹体与成矿模拟实验室完成,所用仪器为英国Linkam生产的THMSG-600

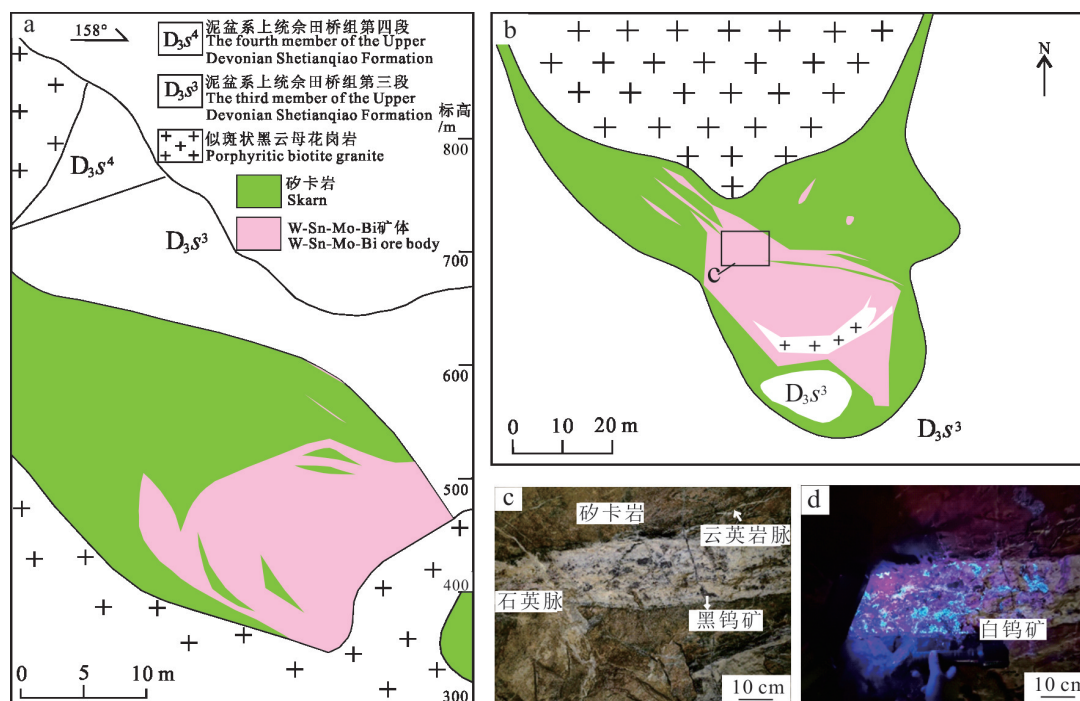


图 3 柴山钨多金属矿床典型勘探线剖面图、坑道平面图和矿化照片

a. 柴山矿床 338 线勘探线地质剖面图; b. 柴山矿床 450 m 中段平面图; c. 石英脉型钨矿分布特征; d. 石英脉型钨矿分布特征(紫光灯)

Fig. 3 Typical exploration line section, tunnel plan and mineralization photos of the Chaishan tungsten polymetallic deposit
a. Geological cross-section at the No.338 exploration line through the Chaishan deposit; b. The tunnel plan view of the 450 m level within the Chaishan deposit; c. The distribution trait of quartz vein-type tungsten ore; d. The distribution trait of quartz vein-type tungsten ore (ultraviolet light)

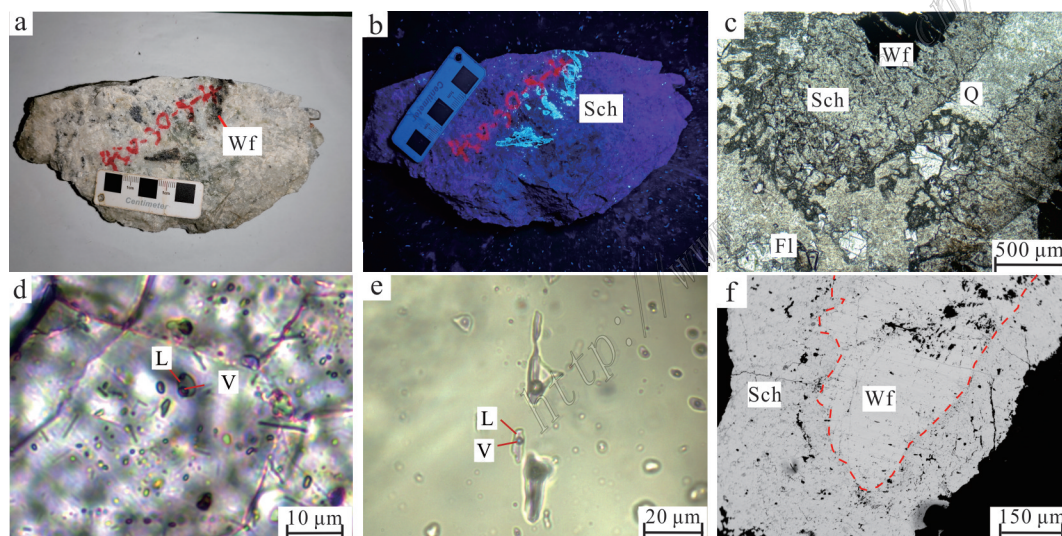


图 4 柴山矿床 450 m 中段石英脉型钨矿体手标本和显微照片

a. 石英脉型钨矿体手标本特征; b. 石英脉型钨矿体手标本特征(紫光灯); c. 黑钨矿和白钨矿镜下特征; d. 白钨矿中的流体包裹体; e. 石英中的流体包裹体; f. 黑钨矿和白钨矿的 BSE 图像

Sch—白钨矿; Wf—黑钨矿; Fl—萤石; Q—石英

Fig. 4 Hand specimens and micrographs of wolframite and scheelite within the quartz vein-type tungsten ore at the 450 m level of the Chaishan deposit

a. Hand specimen of quartz vein-type tungsten ore; b. Hand specimen of quartz vein-type tungsten ore (ultraviolet light); c. Microphotograph of wolframite and scheelite; d. Fluid inclusions in scheelite; e. Fluid inclusions in quartz; f. BSE image of wolframite and scheelite
Sch—Scheelite; Wf—Wolframite; Fl—Fluorite; Q—Quartz

冷/热台,配有 Zeiss 观察系统,温度控制范围为-196~600°C,测试精度范围为±0.1°C,测试过程中升降速率控制在 0.5~5°C/min,在相转变附近速率控制在 0.2°C/min,采用冷冻法和均一法测定流体包裹体的冰点和均一温度,盐度通过冰点与盐度关系表换算所得。

3 测试结果

3.1 黑钨矿和白钨矿的电子探针数据

柴山 450 m 中段石英脉中黑钨矿和白钨矿 BSE 图像见图 4f,黑钨矿颜色为灰黑色,亮度较为均一,无明显环带结构,白钨矿为灰白色,亮度较为均一,无明显环带结构。

柴山 450 m 中段石英脉中黑钨矿主量元素见表 1,黑钨矿的 $w(\text{WO}_3)$ 的变化范围为 74.72%~75.86%,平均为 75.24%, $w(\text{MnO})$ 的变化范围为 11.53%~14.28%, $w(\text{FeO})$ 的变化范围为 10.16%~13.38%, FeO/MnO 比值变化范围为 0.71~1.16,平均值为 0.87,绝大部分黑钨矿 $w(\text{MnO})$ 大于 $w(\text{FeO})$ 。此外,还具有少量的 CaO (0~0.04%)。

柴山 450 m 中段石英脉中白钨矿主量元素见表 1,白钨矿的 $w(\text{WO}_3)$ 变化范围为 79.22%~79.93%,平均为 79.76%, $w(\text{CaO})$ 变化范围为 19.05%~19.53%,变化范围较小。此外,还含有少量的 MnO (0~0.12%)、 FeO (0~0.08%) 和 MoO_3 (0~0.20%)。

3.2 黑钨矿和白钨矿的 LA-ICP-MS 测试结果

柴山 450 m 中段石英脉中黑钨矿稀土元素和微量元素见表 2 和表 3。黑钨矿稀土元素含量变化较小, ΣREE 为 78.18×10^{-6} ~ 338.25×10^{-6} , LREE 为 1.40×10^{-6} ~ 10.72×10^{-6} , HREE 为 76.78×10^{-6} ~ 334.49×10^{-6} , δEu 值为 0.01~0.04。黑钨矿球粒陨石标准化模式配分曲线显示重稀土元素富集、轻稀土元素亏损的左倾型特征,负 Eu 异常明显(图 5a)。黑钨矿的微量元素含量变化较大,如 $w(\text{Nb})$ (1427.49×10^{-6} ~ 14979.00×10^{-6})、 $w(\text{Ta})$ (178.87×10^{-6} ~ 3438.76×10^{-6})、 $w(\text{Sc})$ (292.84×10^{-6} ~ 1228.23×10^{-6}) 和 $w(\text{Sn})$ (31.06×10^{-6} ~ 875.75×10^{-6}) 等元素,还有少量的 $w(\text{Y})$ (14.02×10^{-6} ~ 67.62×10^{-6})、 $w(\text{Ti})$ (24.05×10^{-6} ~ 359.23×10^{-6}) 和 $w(\text{U})$ (8.56×10^{-6} ~ 123.62×10^{-6}) 等,部分元素(如 Sb、Au、Cs、Ag、Cu 等)低于检测限,表 3 中未列入。

柴山 450 m 中段白钨矿稀土元素和微量元素见表 2 和表 3。白钨矿的稀土元素含量变化较大, ΣREE 为 352.67×10^{-6} ~ 1254.80×10^{-6} , LREE 为 118.95×10^{-6} ~ 636.55×10^{-6} , HREE 为 182.85×10^{-6} ~ 618.24×10^{-6} , δEu 值为 0.02~0.08。球粒陨石标准化模式配分曲线显示轻、重稀土元素相对富集的平坦型特征,负 Eu 异常明显(图 5b)。白钨矿中的 $w(\text{Mo})$ 较低,为 59.60×10^{-6} ~ 910.54×10^{-6} ,平均 226.44×10^{-6} ,还含有较高的 $w(\text{Nb})$ (713.43×10^{-6} ~ 12949.58×10^{-6})、 $w(\text{Sr})$ (216.93×10^{-6} ~ 718.35×10^{-6})、 $w(\text{Y})$ (56.73×10^{-6} ~ 580.41×10^{-6})、 $w(\text{Zr})$

表 1 柴山矿床黑钨矿和白钨矿电子探针分析结果($w(\text{B})/\%$)

Table 1 Electron probe analysis results ($w(\text{B})/\%$) of wolframite and scheelite in the Chaishan deposit

测点号	F	MgO	Na ₂ O	WO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Rb ₂ O	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	FeO	TiO ₂	MoO ₃	总和
450 m 中段黑钨矿														
cs-wf-1-1	0	0.01	0.04	75.84	0.02	0	0.01	14.28	0.11	0	10.16	0.05	0	100.52
cs-wf-1-2	0	0	0.00	75.14	0	0	0.01	13.92	0	0.01	10.24	0	0.05	99.37
cs-wf-2-1	0.03	0	0.09	75.86	0.04	0.03	0.08	14.12	0	0.04	10.33	0.06	0.01	100.69
cs-wf-2-2	0	0.01	0	74.78	0	0	0.03	12.51	0	0.02	12.53	0.02	0.05	99.95
cs-wf-3-1	0	0.02	0	74.72	0.01	0	0	13.13	0.03	0.03	11.88	0	0.02	99.84
cs-wf-3-2	0	0.02	0	75.14	0.01	0	0.07	11.53	0.00	0.02	13.38	0.09	0.18	100.44
450 m 中段白钨矿														
cs-sch-1-1	0	0.01	0	79.77	0	0.03	0	0.10	0	19.28	0.04	0.01	0.14	99.38
cs-sch-1-2	0	0	0.06	79.93	0	0.11	0	0.11	0	19.37	0.04	0	0.20	99.82
cs-sch-1-3	0	0.01	0	79.22	0.02	0.07	0.01	0.12	0.04	19.19	0	0	0.06	98.74
cs-sch-2-1	0	0.05	0.04	79.82	0	0.06	0.13	0.11	0.06	19.05	0.04	0.03	0	99.39
cs-sch-2-2	0	0	0.04	79.79	0.01	0.06	0.04	0.05	0.02	19.33	0	0	0	99.34
cs-sch-2-3	0	0	0.03	79.88	0.01	0.08	0.04	0	0	19.45	0.08	0	0.03	99.60
cs-sch-3-1	0	0	0.06	79.89	0.01	0.10	0.06	0	0	19.53	0	0.03	0.06	99.74
cs-sch-3-2	0	0	0.10	79.81	0.01	0.09	0.12	0.03	0	19.42	0.01	0.02	0.03	99.64

表 2 柴山黑钨矿和白钨矿稀土元素含量(w(B)/10⁻⁶)
Table 2 REE date (w(B)/10⁻⁶) of wolframite and scheelite in the Chaishan deposit

测点号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	δEu	
450 m 中段黑钨矿 ^a																			
cs-wf-1-1	0.02	0.09	0.04	0.40	1.42	0.02	3.29	1.95	24.22	6.41	29.26	8.29	90.03	15.61	181.03	1.98	179.05	0.03	
cs-wf-1-2	0.10	0.30	0.09	0.70	2.54	0.03	6.97	3.78	45.66	12.17	54.79	15.00	167.91	28.21	338.25	3.76	334.49	0.02	
cs-wf-1-3	0.01	0.06	0.02	0.29	1.12	0.02	2.85	1.53	19.03	4.93	24.00	6.60	72.62	12.20	145.27	1.53	143.74	0.04	
cs-wf-1-4	0.10	0.18	0.05	0.48	1.29	0.01	2.90	1.70	20.63	5.17	23.46	6.62	78.57	12.89	154.06	2.12	151.93	0.02	
cs-wf-1-5	0.01	0.10	0.04	0.50	1.52	0.02	3.97	2.15	26.75	7.07	32.27	9.08	100.88	16.54	200.92	2.20	198.72	0.03	
cs-wf-1-6	0.01	0.05	0.03	0.35	1.43	0.01	2.92	1.96	22.04	5.75	26.88	7.60	83.75	14.13	166.90	1.88	165.02	0.02	
cs-wf-2-1	0.01	0.05	0.02	0.26	1.25	0.02	3.25	1.99	22.09	5.65	26.07	7.18	77.78	12.52	158.12	1.60	156.53	0.03	
cs-wf-2-2	0.02	0.05	0.04	0.48	1.79	0.03	4.80	2.87	33.56	8.54	36.61	9.89	105.53	16.51	220.72	2.41	218.31	0.03	
cs-wf-2-3	0.10	0.28	0.06	0.67	1.95	0.02	5.33	3.03	36.96	8.94	40.72	11.32	115.15	18.34	242.88	3.09	239.79	0.02	
cs-wf-3-1	1.62	4.15	0.59	2.38	1.95	0.02	4.34	2.24	26.72	7.04	31.48	8.62	95.43	15.39	201.97	10.72	191.25	0.02	
cs-wf-3-2	0.01	0.07	0.02	0.30	1.09	0.01	3.23	2.13	24.48	6.46	29.65	8.44	86.09	13.73	175.70	1.50	174.20	0.01	
cs-wf-3-3	0.49	1.14	0.17	0.93	0.96	0.01	2.05	1.24	15.14	4.13	18.74	5.29	57.45	9.82	117.57	3.71	113.86	0.03	
cs-wf-3-4	0.12	0.29	0.06	0.28	0.64	0.01	1.33	0.80	9.52	2.56	11.69	3.53	40.41	6.95	78.18	1.40	76.78	0.02	
450 m 中段白钨矿 ^a																			
cs-sch-1-1	136.64	274.71	30.35	106.84	45.19	0.56	47.50	12.47	100.78	20.40	75.08	15.89	158.66	23.72	1048.79	594.29	454.51	0.04	
cs-sch-1-2	98.85	173.69	16.72	50.37	16.71	0.43	16.96	5.47	51.81	12.05	50.73	12.61	136.01	22.08	664.49	356.77	307.72	0.08	
cs-sch-1-3	106.99	233.22	27.45	94.72	36.23	0.67	34.57	9.29	76.11	15.64	57.67	13.08	126.76	19.18	851.58	499.28	352.31	0.06	
cs-sch-1-4	111.98	280.21	35.14	142.87	65.83	0.52	65.52	18.35	142.12	27.97	98.65	22.32	211.53	31.79	1254.80	636.55	618.24	0.02	
cs-sch-1-5	74.07	173.42	21.81	86.82	43.30	0.49	45.55	12.36	92.25	18.05	61.58	14.13	130.93	18.99	793.73	399.90	393.83	0.03	
cs-sch-2-1	120.87	224.90	23.95	79.29	34.15	0.33	33.90	10.78	91.85	20.04	74.34	18.31	190.70	29.98	953.38	483.48	469.90	0.03	
cs-sch-2-2	113.85	210.78	21.29	70.52	29.19	0.39	30.62	10.07	84.82	18.95	74.13	18.71	186.57	28.96	898.84	446.02	452.82	0.04	
cs-sch-2-3	107.52	242.09	27.31	100.06	45.85	0.40	46.82	14.01	115.42	23.41	84.26	19.12	185.32	29.26	1040.85	523.23	517.61	0.03	
cs-sch-3-1	71.01	213.98	32.43	152.94	55.78	0.42	39.39	8.30	52.22	8.62	25.04	5.04	39.16	5.09	709.43	526.57	182.85	0.03	
cs-sch-3-2	64.71	178.01	24.87	116.40	40.61	0.37	32.24	7.63	52.66	9.71	31.50	6.49	51.76	6.57	623.53	424.97	198.56	0.03	
cs-sch-3-3	52.69	123.02	13.40	50.31	15.85	0.24	14.68	4.94	47.12	10.59	43.34	10.70	108.86	15.83	511.57	255.51	256.06	0.05	
cs-sch-3-4	30.58	57.74	5.57	18.43	6.52	0.11	7.71	3.44	37.40	9.13	36.68	10.32	112.23	16.82	352.67	118.95	233.72	0.05	

注:比值单位为1。

表3 柴山矿床黑钨矿和白钨矿微量元素测试数据(w(B)/10⁻⁶)

Table 3 Trace element data (w(B)/10⁻⁶) of wolframite and scheelite in the Chaishan deposit

测点号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ti	Sn	Sc	Ta	U	Ho
450 m中段黑钨矿 ^a												
cs-wf-1-1	0.03	0.07	31.29	108.33	6754.99	33.85	82.56	174.31	563.19	785.61	22.45	6.41
cs-wf-1-2	0.50	1.99	67.62	455.78	14979.00	37.40	359.23	875.75	1228.23	3438.76	123.62	12.17
cs-wf-1-3	0.03	0.07	25.42	80.42	5112.27	36.81	60.83	94.24	422.34	359.45	12.99	4.93
cs-wf-1-4	0.05	0.09	24.63	90.87	6522.98	48.20	111.66	97.60	479.36	907.44	31.45	5.17
cs-wf-1-5	0.07	0.07	34.36	136.24	6712.60	40.06	147.30	179.64	615.71	502.59	26.35	7.07
cs-wf-1-6	0.04	0.07	29.33	98.52	5386.33	43.37	104.65	112.39	436.01	364.63	17.10	5.75
cs-wf-2-1	0.01	0.15	27.16	35.68	3411.50	50.91	63.00	42.55	379.71	185.35	19.31	5.65
cs-wf-2-2	0.40	2.28	39.43	57.13	4687.90	56.00	137.28	82.80	454.35	301.22	46.15	8.54
cs-wf-2-3	0.72	2.08	44.18	73.26	5407.18	58.73	118.87	103.43	503.84	495.30	57.40	8.94
cs-wf-3-1	1.52	10.47	41.77	54.17	4212.30	49.73	68.95	67.76	472.21	319.94	27.32	7.04
cs-wf-3-2	0.09	0.13	30.92	36.50	3248.31	55.88	77.67	44.35	374.64	178.87	22.00	6.46
cs-wf-3-3	0.05	4.86	24.58	30.63	2444.00	47.73	49.78	36.85	340.36	226.60	14.77	4.13
cs-wf-3-4	0.34	0.10	14.02	29.31	1427.49	49.26	24.05	31.06	292.84	195.00	8.56	2.56
450 m中段白钨矿 ^b												
cs-sch-1-1	0.28	606.64	455.85	189.97	7533.44	87.48	3.05	34.16	0.00	0.08	0.15	20.40
cs-sch-1-2	0.07	608.04	187.00	125.38	6544.74	59.60	1.78	63.10	0.06	0.04	0.28	12.05
cs-sch-1-3	0.47	647.24	271.68	51.71	4366.18	148.93	2.78	5.90	0.03	0.03	0.21	15.64
cs-sch-1-4	1.53	718.35	580.41	257.07	12949.58	140.06	3.68	91.90	0.54	0.17	1.70	27.97
cs-sch-1-5	0.87	383.62	398.82	86.23	5391.34	60.46	1.72	102.98	0.16	0.14	0.50	18.05
cs-sch-2-1	0.15	608.96	352.43	137.44	8320.97	60.49	0.74	165.21	0.12	0.04	0.22	20.04
cs-sch-2-2	6.66	659.80	305.66	127.96	9573.30	75.27	1.36	183.58	0.19	0.28	2.81	18.95
cs-sch-2-3	1.57	529.33	425.57	257.42	10293.49	97.18	1.95	192.73	0.21	0.11	1.01	23.41
cs-sch-3-1	0.36	238.24	65.10	10.16	713.43	910.54	5.23	11.35	0.13	0.06	0.17	8.62
cs-sch-3-2	0.19	216.93	79.70	14.19	2854.37	858.43	4.01	133.73	0.65	0.32	0.51	9.71
cs-sch-3-3	0.11	446.84	76.58	61.70	5504.61	145.70	5.85	73.70	0.03	0.04	0.26	10.59
cs-sch-3-4	0.14	427.94	56.73	65.38	4727.78	73.15	1.81	139.08	0.09	0.08	0.22	9.13

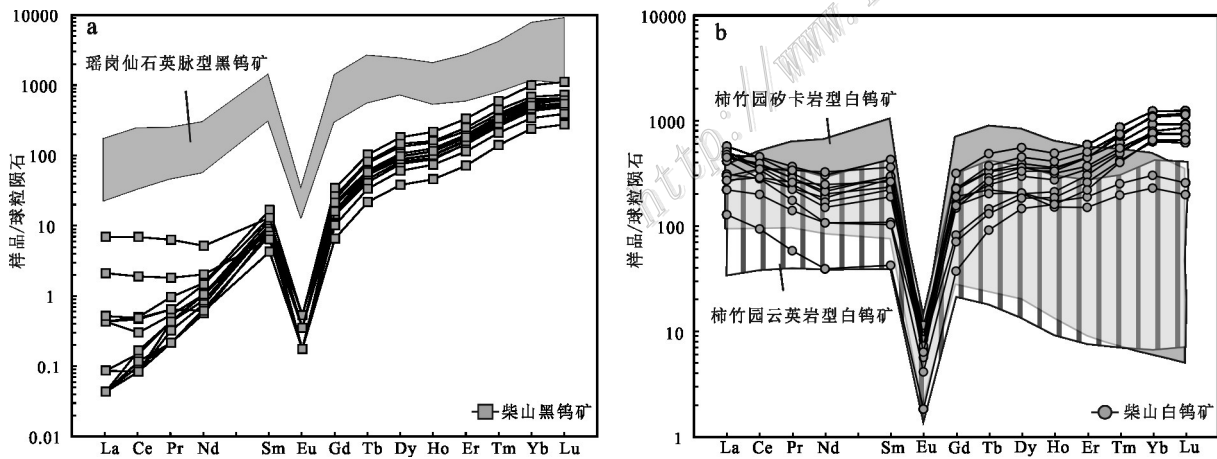


图5 柴山矿床黑钨矿(a)和白钨矿(b)稀土元素配分模式图(标准化值据 Sun et al., 1989)

本文数据来源:瑶岗仙(Jiang et al., 2022),柿竹园(Wu et al., 2019)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE distribution patterns diagram of wolframite (a) and scheelite (b) (standardized values according to Sun et al., 1989) in the Chaishan deposit

Date sources of this paper: the YaoGangxian deposit (Jiang et al., 2022), the ShiZhuyuan deposit (Wu et al., 2019)

($10.17 \times 10^{-6} \sim 257.42 \times 10^{-6}$)、 $w(\text{Sn})$ ($5.90 \times 10^{-6} \sim 192.73 \times 10^{-6}$)及极少量的 $w(\text{As})$ ($0.74 \times 10^{-6} \sim 5.85 \times 10^{-6}$)、 $w(\text{Ho})$ ($8.62 \times 10^{-6} \sim 27.97 \times 10^{-6}$)等元素,部分元素如Au、Ni、Cu、Co等低于检测限,表3中未列入。

3.3 石英和白钨矿的流体包裹体特征

白钨矿中的流体包裹体主要为富液相的气液两相包裹体(V-L型),包裹体大小为3.9~6.1 μm ,气相分数为23%~35%,呈长条状或不规则状分布(图4d);石英中的流体包裹体大部分为富液相的气液两相包裹体(V-L型),极少数为纯气相包裹体,气液两相包裹体大小介于4.9~18.6 μm ,气相分数为18%~45%,呈长条状杂乱分布(图4e)。实验结果见表4。白钨矿中的流体包裹体均一温度介于230.0~297.0 $^{\circ}\text{C}$,峰值为220.0~260.0 $^{\circ}\text{C}$,冰点为-9.5~-1.0 $^{\circ}\text{C}$;石英中的流体包裹体均一温度介于217.0~351.9 $^{\circ}\text{C}$,峰值为220.0~260.0 $^{\circ}\text{C}$,冰点为-13.7~-0.7 $^{\circ}\text{C}$ (表4,图6)。

4 讨论

4.1 柴山石英脉型钨矿成因机制

在岩浆-热液体系中,Y和Ho由于相近的离子半

径和电荷,两者的比值可指示成矿流体来源(Bau et al., 1995)。柴山石英脉中黑钨矿和白钨矿的Y/Ho比值均呈正相关(图7a),但白钨矿的Y/Ho比值随La/Ho比值的增加表现出2种不同的演化趋势(图7b),这可能与成矿流体中F浓度降低(陈长发等, 2021)或不同来源的流体加入有关(Qin et al., 2020)。白钨矿的稀土元素配分模式能够反映成矿流体的来源(Poulin et al., 2018),石英脉中白钨矿的球粒陨石标准化模式配分曲线表现出单一的平坦型(图5b),暗示成矿流体来自单一的岩浆热液。因此,石英脉中黑钨矿和白钨矿中Y/Ho比值的差异与脉中萤石的分离结晶有关(图4c),结合脉中黑钨矿和白钨矿较高的Nb、Ta含量(表3),表明两者的成矿流体来源于相同的花岗质岩浆。柴山黑钨矿与瑶岗仙石英脉型黑钨矿的稀土元素配分模式相似,但含量明显较低(图5a)。柴山石英脉型白钨矿的稀土元素配分模式与柿竹园矽卡岩型和云英岩型白钨矿相比,三者表现出相同的平坦型和明显的负Eu异常,但柴山白钨矿的轻、重稀土元素的分馏效应不显著,且更加富集La、Ce、Tm、Yb和Lu等元素(图5b)。

在成矿过程中,白钨矿中的Mo和As含量可以

表4 柴山矿床450 m中段石英脉中白钨矿和石英中流体包裹体测试结果

Table 4 Test results of fluid inclusions in scheelite and quartz within quartz vein at the 450 meter level of the Chaishan deposit

矿物	包裹体特征			冰点温度/ $^{\circ}\text{C}$	盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	均一温度/ $^{\circ}\text{C}$
	类型	大小/ μm^2	气相分数/%			
石英	V-L	4.5×9.0	23	-5.0	7.86	269.0
石英	V-L	6.0×15.0	28	-10.0	13.94	269.0
石英	V-L	3.2×8.0	45	-6.0	9.21	269.0
石英	V-L	4.6×6.7	33	-2.0	3.39	267.0
石英	V-L	5.6×18.6	37	-5.0	7.86	250.0
石英	V-L	4.1×14.9	18	-5.2	8.14	243.0
石英	V-L	5.4×7.9	22	-4.0	6.45	238.0
石英	V-L	2.9×5.0	26	-3.0	4.96	250.0
石英	V-L	4.2×8.5	28	-13.7	17.52	246.0
石英	V-L	2.8×6.3	26	-11.0	14.97	351.9
石英	V-L	1.7×4.0	22	-10.0	13.94	228.0
石英	V-L	4.2×4.7	18	-11.0	14.97	281.0
石英	V-L	1.9×5.1	33	-2.2	3.71	217.0
石英	V-L	3.1×4.9	23	-0.7	1.23	241.0
白钨矿	V-L	3.2×3.9	26	-9.5	13.40	273.0
白钨矿	V-L	3.4×5.3	33	-5.6	8.68	230.0
白钨矿	V-L	2.6×5.0	28	-2.1	3.55	260.0
白钨矿	V-L	3.7×6.1	23	-5.9	8.95	275.0
白钨矿	V-L	2.9×4.7	33	-1.0	1.74	268.0
白钨矿	V-L	3.2×5.7	35	-3.3	5.41	297.0

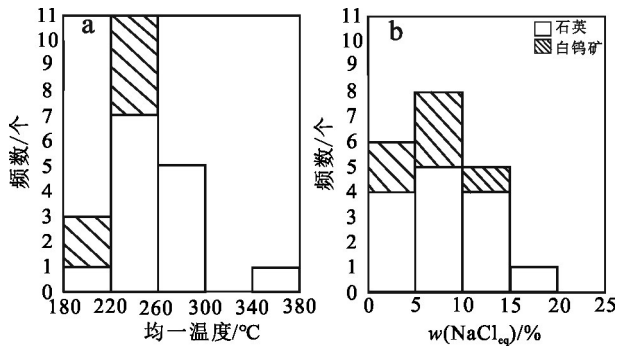


图6 柴山矿床450 m中段石英脉中白钨矿和石英中流体包裹体均一温度(a)和盐度(b)直方图

Fig. 6 Histogram of homogenization temperature (a) and salinity (b) of fluid inclusions in scheelite and quartz within the quartz vein at the 450 m level of the Chaishan deposit

反映成矿环境的氧化还原条件(Linnen et al., 1990; Rempel et al., 2009; Poulin et al., 2018; Zhao W W et al., 2018),柴山白钨矿 $w(\text{Mo})$ (平均 226.44×10^{-6}) 远低于柿竹园矽卡岩型白钨矿 $w(\text{Mo})$ (平均为 8385.97×10^{-6}) 和云英岩型白钨矿 $w(\text{Mo})$ (平均为 1501.92×10^{-6}), 结合柴山白钨矿中较低的 $w(\text{As})$ (最高为 5.85×10^{-6}) (表3), 反映成矿流体体系偏还原。脉体中部分白钨矿 $w(\text{Mo})$ 变化范围较大 ($73.15 \times 10^{-6} \sim 910.54 \times 10^{-6}$) (表3), 结合前人认为柿竹园矿田矽卡岩型和云英岩型钨矿体的成矿环境为由氧化向还原转变的观点(图8)(Wu et al., 2019), 推测石英脉型钨矿体的成矿流体在成矿过程中氧逸度逐渐降低。

柴山石英脉中白钨矿流体包裹体的均一温度范围为 $230 \sim 297^\circ\text{C}$, 主要集中在 $220.0 \sim 260.0^\circ\text{C}$, 石英中

流体包裹体的均一温度范围为 $217 \sim 351.9^\circ\text{C}$, 主要集中在 $220.0 \sim 300.0^\circ\text{C}$, 两者的盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 分别为 $1.23\% \sim 17.52\%$ 和 $1.74\% \sim 13.4\%$, 反映成矿流体为中高温中低盐度流体, 在成矿过程中受外界干扰程度较小, 表现出自然冷却的特征(图9), 这与前文认为石英脉型钨矿体的成矿流体来源于单一岩浆热液的结论相契合。与柿竹园矽卡岩矿物中的流体包裹体相比(均一温度为 $350 \sim 535^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $26\% \sim 41\%$)(Lu et al., 2003), 温度和盐度更低, 而相对于柿竹园云英岩中的流体包裹体(均一温度为 $200 \sim 423^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 $4.5\% \sim 11\%$)(王璐璐等, 2020), 温度更低、盐度更高。

热液中钨的沉淀机制主要受控于温压降低、水岩反应、流体混合和流体不混溶等因素(Wei et al., 2012; Ni et al., 2015; Pan et al., 2019; 聂利青等, 2022), 在坑道中石英脉与矽卡岩之间的界面截然表明水岩反应程度低, 单一的成矿流体来源指示钨的沉淀机制受控于温压条件的改变。石英脉型白钨矿与柿竹园矽卡岩型白钨矿相比, 表现出部分稀土元素元素更富集、成矿环境更偏还原和流体包裹体的均一温度与盐度更低等特点, 指示两者的成矿流体来源于不同的高分异花岗岩。柴山石英脉型钨矿体成矿阶段明显晚于矽卡岩型矿体, 结合矽卡岩型矿体与矿田内的黑云母花岗岩具有密切的成因联系特征(王昌烈等, 1987; 毛景文等, 1998), 表明石英脉型钨矿体为柿竹园矿区更晚一期高分异花岗质岩浆流体出溶成矿的产物, 其产状特征 ($136^\circ \angle 23^\circ$) 指示成矿流体来自千里山花岗岩补体的更深部, 本文推测柿竹园矿田南侧深部存在更晚

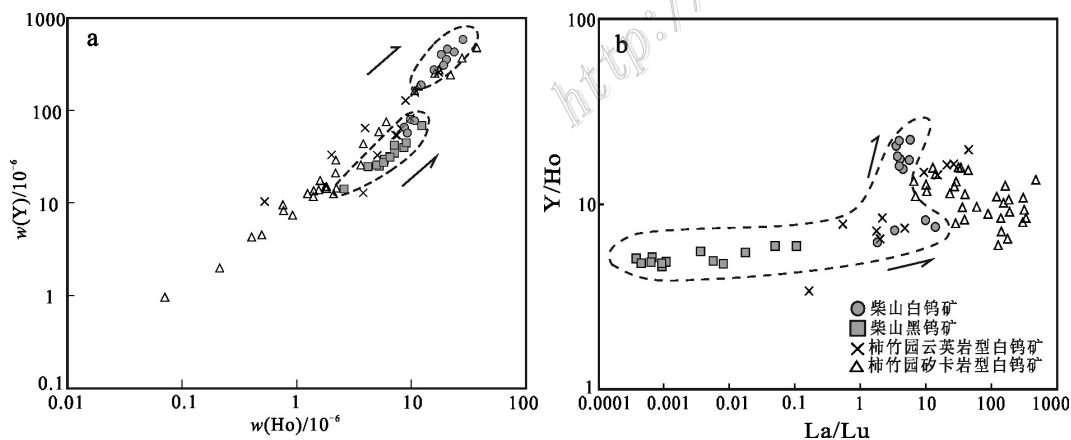


图7 柿竹园矿田黑钨矿和白钨矿 $w(\text{Y})-w(\text{Ho})$ (a)和 $\text{Y}/\text{Ho}-\text{La}/\text{Lu}$ (b)图解

Fig. 7 $w(\text{Y})-w(\text{Ho})$ diagram (a) and $\text{Y}/\text{Ho}-\text{La}/\text{Lu}$ diagram (b) of wolframite and scheelite from the Shizhuyuan ore field

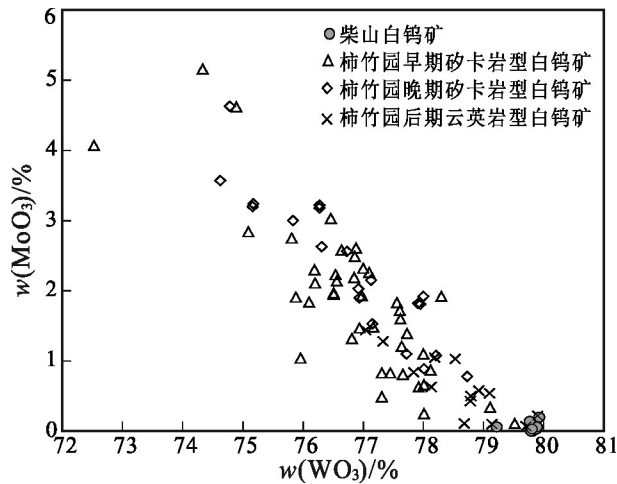


图 8 柿竹园矿田不同类型白钨矿 $w(\text{MoO}_3)$ - $w(\text{WO}_3)$ 图解
Fig. 8 $w(\text{MoO}_3)$ - $w(\text{WO}_3)$ diagram of different types of scheelite from the Shizhuoyuan ore field

期的高分异花岗岩,成因上与石英脉型钨矿化密切相关。

4.2 柴山石英脉型与矽卡岩型叠加成矿对深部的指示

南岭地区钨矿床以赣南石英脉型和湘南矽卡岩型分带产出为特色(许建祥等, 2008; 陈毓川等, 2021), 两者亦可在水平尺度上共生, 如九龙脑矿田、兴国矿田和瑶岗仙矿床(王登红等, 2016; Zhao Z et al., 2018; 于志峰等, 2021), 这两类矿化的叠加现象能够指示区域内多期次花岗岩体的成矿潜力, 从而为深部找矿提供依据。本次在柴山矿床发现了石英脉型与矽卡岩型在矿体尺度上的叠加, 表明含矿热液晚期成矿物质仍供给充分, 反映更晚一期高分异花岗岩成矿潜力同样巨大。南岭地区钨锡矿床受赋矿地层、控矿构造和成矿花岗岩等要素制约(Zhao Z et al., 2021; 赵正等, 2022), 浅变质碎屑岩地层易形成石英脉型和云英岩型钨矿体, 碳酸盐岩地层多产出矽卡岩型钨矿化(赵正等, 2017)。柴山矿床出露大面积的碳酸盐岩地层和少量的变质碎屑岩地层(图 2), 矿床内部断裂构造发育和深部隐伏的高分异花岗岩为矿体的形成提供了空间与物质来源, 表明柴山矿床深部与外围具有广阔的找矿远景。因此, 笔者认为柴山矿床下一步找矿工作可围绕深部隐伏的花岗岩展开, 在岩体与震旦系变质碎屑岩层的内外接触带寻找云英岩-石英脉型钨矿体, 在与泥盆系上统余田桥组灰岩地层的内外接触带处寻找云英岩-矽卡岩型钨矿体。

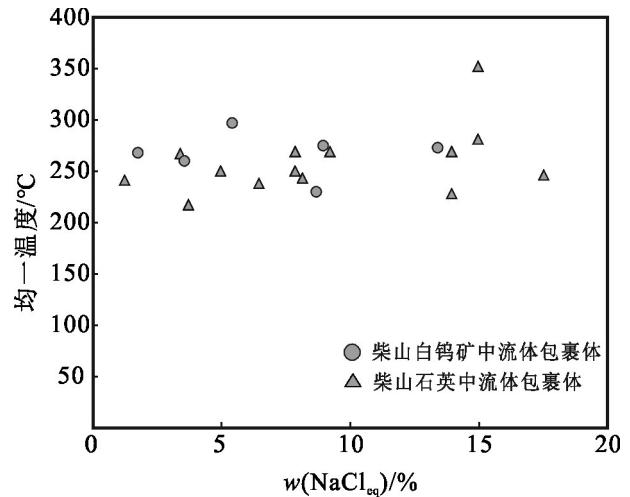


图 9 柴山石英中石英和白钨矿的脉流体包裹体均一温度-盐度散点图
Fig. 9 Homogenization temperature-salinity scatter diagram of fluid inclusions in Quartz and scheelite of the quartz vein from the Chaishan deposit

图 9 Homogenization temperature-salinity scatter diagram of fluid inclusions in Quartz and scheelite of the quartz vein from the Chaishan deposit

综上所述, 柿竹园矿田南部, 柴山矿床深部及外围具有寻找矽卡岩型、石英脉型和云英岩型钨多金属矿体的潜力。

5 结论

柴山石英脉型钨矿体的发现为柿竹园矿田深部找矿提供了新的线索, 本研究为区内石英脉型与矽卡岩型钨矿体关系及其深部找矿方向提供了新的理论依据。

(1) 石英脉型钨矿体的成矿流体为中高温中低盐度流体, 脉中萤石的分离结晶, 导致白钨矿 Y/Ho 比值远高于黑钨矿的 Y/Ho 比值, 结合黑钨矿和白钨矿较高的 Nb、Ta 含量以及稀土元素配分模式指示两者的成矿流体来自相同的花岗质岩浆。

(2) 石英脉型钨矿体在成矿阶段上晚于矽卡岩型钨矿体, 脉中白钨矿轻、重稀土元素的分馏效应不显著、La、Ce、Tm、Yb 和 Lu 等元素更富集、成矿环境更偏还原、流体包裹体的均一温度和盐度更低的特点, 上述特征表明两类矿体来源于不同的岩浆热液, 结合野外现象, 指示石英脉型钨矿体的成矿流体来源于比柿竹园矿田内黑云母花岗岩更晚一期的高分异花岗岩, 因此, 推测柿竹园矿田南侧深部存在更晚期的花岗质岩浆热液活动, 成因上与石英脉型钨矿体密切相关。

(3) 本次在柴山矿床发现了石英脉型与矽卡岩型在矿体尺度上的叠加,表明深部的高分异花岗岩拥有巨大的成矿潜力,指示柴山矿床深部与外围具有广阔的找矿远景。

致谢 本文野外工作得到了湖南柿竹园有色金属有限责任公司李军工程师的支持和帮助;实验工作得到了李超老师和陈伟十老师的细心指导;审稿专家提出了宝贵的修改意见,在此一并感谢。

References

- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviour in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2-3): 213-223.
- Blundy J, Mavrogenes J, Tattitch B, Sparks S and Gilmer A. 2015. Generation of porphyry copper deposits by gas-brine reaction in volcanic arcs[J]. *Nature Geoscience*, 8: 235-240.
- Chen C F, Gao J F, Zhang Q Q and Min K. 2021. Evolution of ore-forming fluids in Shimensi tungsten polymetallic deposit of northern Jiangxi: Constraints from in situ trace element analysis of scheelite[J]. *Mineral Deposits*, 40(2): 293-310(in Chinese with English abstract).
- Chen Y C, Chen Z H, Zhao Z, Zen Z L, Zhao B, Li J G, Zhou X P, Fang G C, Guo N X, Liang T, Liu C H, Zhang Y Z, Li J D and Chen W. 2021. Demonstration of stereoscopic detection technology and deep metallogenic prediction in Ganxian ore concentration area, Yudu, Nanling[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-398(in Chinese).
- Chen Y S. 2016. Metallogenic regularity and deep prospecting of super large tungsten polymetallic deposit in Shizhuyuan ore concentration area, southern Hunan Province[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-120(in Chinese).
- Harlaux M, Mercadier J, Marignac C, Peiffert C, Cloquet C and Cuney M. 2018. Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite: The example of the Variscan French Massif Central[J]. *Chemistry Geology*, 479: 58-85.
- Jiang H, Liu B, Kong H, Wu Q H, Chen S F, Li H and Wu J H. 2022. In situ geochemistry and Sr-O isotopic composition of wolframite and scheelite from the Yaogangxian quartz vein-type W(-Sn) deposit, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 149: 105066.
- Liao Y Z. 2019. The Qianlishan granite genetically related to the zoning of Shizhuyuan ore-field[D]. Beijing: China University of Geosciences. 1-197(in Chinese with English abstract).
- Li C, Zhou L M, Zhao Z, Zhang Z Y, Zhao H, Li X W and Qu W J. 2018. In-situ Sr isotopic measurement of scheelite using fs-LA-MC-ICPMS[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 160: 38-47.
- Linnen R L and Williams-Jones A E. 1990. Evolution of aqueous-carbonic fluids during contact metamorphism, wall-rock alteration, and molybdenite deposition at Trout Lake, British Columbia[J]. *Economic Geology*, 85(8): 1840-1856.
- Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, Xu Y Z and Li H Q. 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan Province, China[J]. *Economic Geology*, 98: 955-974.
- Mao J W, Li H Y, Wang P A, Guy B, Perrin M and Raimbault L. 1994. Manganese skarn in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, Hunan, China[J]. *Mineral Deposits*, 13(1): 38-47(in Chinese with English abstract).
- Mao J W and Li H Y. 1995. Evolution of the Qianlishan granite stock and its relation to the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit[J]. *International Geology Review*, 37(1): 63-80.
- Mao J W, Li H Y, Guy B, Perrin M and Raimbault L. 1996. Geology and metallogeny of the Shizhuyuan skarn-greisen W-Sn-Mo-Bi deposit, Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 3(1): 38-47(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Li H Y and Song X X. 1998. Geology and geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit, Hunan, China[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-215(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Chen M H, Yuan S D and Guo C L. 2011. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 636-658(in Chinese with English abstract).
- Ni P, Wang X D, Wang G G, Huang J B, Pan J Y and Wang T G. 2015. An infrared microthermometric study of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite from Late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65:1062-1077.
- Nie L Q, Zhou T F, Cai G J, Sun X F, Song Y L, Cai Y, Yin S and Wang F Y. 2022. Mineralization process in Longjiaoshan skarn tungsten deposit of Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt: Constraints from in situ major and trace element analysis of garnet and scheelite[J]. *Mineral Deposits*, 41(1): 69-90(in Chinese with English abstract).
- Pan J Y, Ni P and Wang R C. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *American Mineralogist*, 104(8): 1092-1116.
- Poulin R S, Kontak D J, McDonald A and McClenaghan M B. 2018. Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace-element and REE chemistry[J]. *Canadian Mineralogist*, 56: 265-302.
- Qin J H, Wang D H, Li C H, Chen Y C and Cai F C. 2020. The molybdenite Re-Os isotope chronology, in situ scheelite and wolframite trace elements and Sr isotope characteristics of the Chuankou

- tungsten ore field, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 126: 103756.
- Rempel K U, Williams-Jones A E and Migdisov A A. 2009. The partitioning of molybdenum(VI) between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3381-3392.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[A]. In: Sanders A D and Norry M J, eds. *Magmatism in Ocean Basins*[J]. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313-345.
- Wang C L, Luo S H and Xu Y Z. 1987. *Geology of the Shizhuyuan tungsten-polymetallic deposit*[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-173(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Li J K and Li J G. 2018. *Theory and practice of deep exploration in Nanling metallogenic belt*[M]. Beijing: Geological Publishing House. 263-265(in Chinese).
- Wang D H, Zhao Z, Liu S B, Guo N X, Liang T, Chen W and Zhou X P. 2016. Patterns of metallogenesis of Jiulongnao orefield in the east section of the Nanling region and direction for prospecting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(9): 2399-2411(in Chinese with English abstract).
- Wang L L, Ni P, Dai B Z, Li W S, Pan J Y, Cui J M and Gao Y. 2020. Fluid inclusion study of the ore-bearing stockwork greisen at Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit, Hunan[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 56(5): 653-665(in Chinese with English abstract).
- Wei W F, Hu R Z, Bi X W, Peng J T, Su W C, Song S Q and Shi S H. 2012. Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi Province, China[J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 589-605.
- Wu L Y, Hu R Z, Peng J T, Bi X W, Chen H W, Wang Q Y and Liu Y Q. 2009. Carbon and oxygen isotopic compositions of Chaishan Pb-Zn deposit in the Shizhuyuan ore field and implications[J]. *Geochimica*, 38(3): 242-250(in Chinese with English abstract).
- Wu S H, Liu L M, Yin B, Guo C L, Li T G, Yue G L and Liu X F. 2012. Fluid inclusion study of Pb-Zn deposits in Chaishan-Shexingping area of Dongpo, Hunan Province[J]. *Mineral deposits*, 31(2): 216-228(in Chinese with English abstract).
- Wu S H, Mao J W, Yuan S D, Dai P and Wang X. 2019. Mineralogy, fluid inclusion petrography, and stable isotope geochemistry of Pb-Zn-Ag veins at the Shizhuyuan deposit, Hunan Province, southeastern China[J]. *Mineralium Deposita*, 53(1): 89-103.
- Xu J X, Zeng Z L, Wang D H, Chen Z H, Liu S B, Wang C H and Ying L J. 2008. A new type of tungsten deposit in southern Jiangxi and the new model of "Five Floors + basement" for prospecting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(7): 880-887(in Chinese with English abstract).
- Yu Z F, Zhao Z, Wang Y L, Zhu X Y, Yin Z and Li H W. 2021. Characteristics and evolutions of ore-forming fluids in the Yaogangxian skarn-type scheelite deposit, Hunan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(2): 513-528(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.
- Zhao P L, Yuan S D, Mao J W, Yuan Y B, Zhao H J and Zhang D L. 2018. Constraints on the timing and genetic link of the large-scale accumulation of proximal W-Sn-Mo-Bi and distal Pb-Zn-Ag mineralization of the world-class Dongpo orefield, Nanling Range, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 1140-1160.
- Zhao W W and Zhou M F. 2018. Mineralogical and metasomatic evolution of the Jurassic Baoshan scheelite skarn deposit, Nanling, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 182-194.
- Zhao Z, Wang D H, Chen Y C, Liu S B, Fang G C, Liang T, Guo N X, Wang S Y, Wang H Y, Liu Z Q, Zeng Z L, Ding M, Chen W and Zhou X P. 2017. "Jiulongnao metallogenic model" and the demonstration of deep prospecting: The extended application of "Five levels + Basement" exploration model[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 8-16(in Chinese with English abstract).
- Zhao Z, Liu C, Guo N X, Zhao W W, Wang P A and Chen Z H. 2018. Temporal and spatial relationships of granitic magmatism and W mineralization: Insights from the Xingguo ore field, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 945-973.
- Zhao Z, Fu T Y, Gan J W, Liu C, Wang D H, Sheng J F, Li W B, Wang P A, Yu Z F and Chen Y C. 2021. A synthesis of mineralization style and regional distribution and a proposed new metallogenic model of Mesozoic W-dominated polymetallic deposits in South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 133: 104008.
- Zhao Z, Chen Y C, Wang D H, Li J K, Liu S B, Chen Z Y, Guo C L and Wang P A. 2022. Transformation of Mesozoic dynamic systems and superposition of metallogenic series of W-Sn-Li-Be-Nb-Ta-REE mineral deposits in South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(2): 301-322(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈毓川, 陈郑辉, 赵正, 曾载淋, 赵斌, 李建国, 周新鹏, 方贵聪, 郭娜欣, 梁婷, 刘翠辉, 张永忠, 李江东, 陈伟. 2021. 南岭于都赣县矿集区立体探测技术与深部成矿预测示范[M]. 北京: 地质出版社. 1-398.
- 陈长发, 高剑峰, 张清清, 闵康. 2021. 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[J]. *矿床地质*, 40(2): 293-310.
- 成永生. 2016. 湖南柿竹园矿集区超大型钨多金属矿床成矿规律与深部找矿[M]. 北京: 地质出版社. 1-120.
- 廖煜钟. 2019. 千里山花岗岩及其与柿竹园矿田矿化分带的成因联系[D]. 北京: 中国地质大学. 1-197.
- 毛景文, 李红艳, 王平安, Guy B. Perrin M, Raimbault L. 1994. 湖南柿竹园钨多金属矿床中的锰质砂卡岩[J]. *矿床地质*, 13(1): 38-47.
- 毛景文, 李红艳, Guy B. Perrin M, Raimbault L. 1996. 湖南柿竹园砂

- 卡岩-云英岩型 W-Sn-Mo-Bi 矿床地质和成矿作用[J]. 矿床地质, 3(1): 1-15.
- 毛景文, 李红艳, 宋学信. 1998. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 1-215.
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 郭春丽. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 85(5): 636-658.
- 聂利青, 周涛发, 蔡国军, 孙孝峰, 宋玉龙, 蔡毅, 殷帅, 王风云. 2022. 长江中下游成矿带龙角山矽卡岩钨矿床成矿作用过程——来自白钨矿和石榴子石微量元素的证据[J]. 矿床地质, 41(1): 69-90.
- 王昌烈, 罗仕徽, 胥友志, 孙一虹, 谢慈国, 张重铭, 徐文光, 任湘眉. 1987. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社. 1-173.
- 王登红, 赵正, 刘善宝, 郭娜欣, 梁婷, 陈伟, 周新鹏. 2016. 南岭东段九龙脑矿田成矿规律与找矿方向[J]. 地质学报, 90(9): 2399-2411.
- 王登红, 李建康, 李建国. 2018. 南岭成矿带深部探测的理论与实践[M]. 北京: 地质出版社. 263-265.
- 王璐璐, 倪培, 戴宝章, 李文生, 潘君屹, 崔健铭, 高严. 2020. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床含矿云英岩脉的流体包裹体研究[J]. 南京大学学报(自然科学), 56(5): 653-665.
- 武丽艳, 胡瑞忠, 彭建堂, 毕献武, 陈宏伟, 王巧云, 刘桢颖. 2009. 湖南柿竹园矿田柴山铅锌矿床的 C、O 同位素组成及其研究意义[J]. 地球化学, 38(3): 242-250.
- 吴胜华, 刘澜明, 尹冰, 郭春丽, 李铁钢, 乐国良, 刘晓菲. 2012. 湖南东坡柴山-蛇形坪一带铅锌矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 31(2): 216-228.
- 许建祥, 曾载淋, 王登红, 陈郑辉, 刘善宝, 王成辉, 应立娟. 2008. 赣南钨矿新类型及“五层楼+地下室”找矿模型[J]. 地质学报, 82(7): 880-887.
- 于志峰, 赵正, 王艳丽, 祝新友, 尹政, 李宏伟. 2021. 湖南瑶岗仙矽卡岩型白钨矿床成矿流体演化特征研究[J]. 岩石学报, 38(2): 513-528.
- 赵正, 王登红, 陈毓川, 刘善宝, 方贵聪, 梁婷, 郭娜欣, 王少轶, 王浩洋, 刘战庆, 曾载淋, 丁明, 陈伟, 周新鹏. 2017. “九龙脑成矿模式”及其深部找矿示范: “五层楼+地下室”勘查模型的拓展[J]. 地学前缘, 24(5): 8-16.
- 赵正, 陈毓川, 王登红, 李建康, 刘善宝, 陈振宇, 郭春丽, 王平安. 2022. 华南中生代动力体制转换与钨锡铋铍钽钼稀土矿床成矿系列的叠加演化[J]. 岩石学报, 38(2): 301-322.