

赣南陶锡坑钨矿床流体包裹体地球化学研究

宋生琼^{1,2}, 胡瑞忠^{1*}, 毕献武¹, 魏文凤^{1,2}, 石少华^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 赣南崇义县陶锡坑钨矿位于南岭东西向构造带东段与武夷山北东-北北东向构造带南段的复合部位, 属于以石英脉型黑钨矿为主的钨多金属矿床。对该矿床主成矿期与黑钨矿共生的石英和黑钨矿的流体包裹体进行了系统研究, 结果显示, 与黑钨矿共生石英中流体包裹体均一温度主要集中在 160~260 °C 之间, 盐度为 1.64%~6.67%; 黑钨矿中流体包裹体的均一温度主要集中在 240~320 °C 之间, 盐度为 6.45%~10.49%。成矿流体性质主要为 NaCl+H₂O 热液体系, 含很少量的 CO₂; 黑钨矿形成的温度和盐度较石英的高, 推断黑钨矿形成较早, 主要来源于花岗岩的结晶分异, 石英形成晚于黑钨矿, 且形成时流体中有大气降水加入。

关键词: 黑钨矿; 石英; 流体包裹体; 钨矿床; 赣南

中图分类号: P599; P617.9 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)03-0237-12

Fluid inclusion geochemistry of the Taoxikeng tungsten deposit in southern Jiangxi Province, China

SONG Sheng-qiong^{1,2}, HU Rui-zhong^{1*}, BI Xian-wu¹, WEI Wen-feng^{1,2} and SHI Shao-hua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The Taoxikeng tungsten deposit located in Chongyi County, southern Jiangxi Province, is situated between the eastern segment of the E-W-trending Nanling tectonic zone and the southern segment of the NE-NNE Wuyishan tectonic belt. It is a quartz vein-type tungsten polymetallic deposit. In this paper, we carried out systemic measurements of homogeneous, freezing temperatures and salinities of fluid inclusions in wolframite and coexisting quartz of the main mineralizing stage. The results show that the homogeneous temperatures of fluid inclusions in quartz of ores are mainly from 160 °C to 260 °C, and the salinities are 1.64%~6.67%; whereas the homogeneous temperatures of fluid inclusions in wolframite are mainly from 240 °C to 320 °C, and the salinities are 6.45%~10.49%. The ore-forming fluids have the main composition of NaCl + H₂O hydrothermal system, with minor or without CO₂. The homogenization temperatures of fluid inclusions in wolframite are higher than those in quartz, implying that the wolframite formed earlier than quartz and originated mainly from crystallization differentiation of granite, whereas the quartz formed in the later stage of the ore-forming fluids in the main mineralization stage, with increasing input from meteoric waters into the ore-forming fluids during its formation.

Key words: wolframite; quartz; fluid inclusion; tungsten deposit; southern Jiangxi

0 引言

流体包裹体是唯一保留在矿物中的成矿古流体,

研究流体包裹体是了解矿床成因的重要途径。以往对流体包裹体的研究主要局限于与矿石矿物共生的、透明的脉石矿物, 如石英、方解石和萤石等。近年来, 红外显微技术的发展, 使得对不透明金属

收稿日期(Received): 2010-05-14; 改回日期(Revised): 2010-09-25; 接受日期(Accepted): 2010-12-24

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40634020); 国家基础研究发展计划项目(2007CB411408)

作者简介: 宋生琼(1983-), 女, 博士研究生, 地球化学专业。E-mail: jluedu06@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): HU Rui-zhong, E-mail: huruizhong@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5891497

SONG Sheng-qiong et al.: Fluid inclusion geochemistry of the Taoxikeng tungsten deposit in southern Jiangxi Province

矿物中流体包裹体的研究成为可能,从而有可能获得更加精确的成矿流体信息。国内外学者通过对透明矿物和不透明矿物流体包裹体的深入研究,系统探讨了地质流体与成矿作用的关系,并取得了一系列重要成果^[1-13]。

赣南是我国和世界最重要的钨矿产地,堪称钨矿地质研究的摇篮。淘锡坑钨矿床位于江西省崇义县,为大型石英脉型矿床。矿床深部有一隐伏花岗岩体,该岩体与成矿关系密切,是矿区钨锡成矿物质的主要提供者^[14-15]。前人通过研究获得了岩体中锆石的结晶年龄和矿体中白云母的⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄^[15-16]、辉钨矿的Re-Os等时线年龄^[17]。这些结果显示,花岗岩的成岩时代和矿床的成矿时代基本一致。然而,以往对淘锡坑钨矿床的研究主要集中在成岩成矿时代和成矿物质来源等方面,对成矿流体的性质及演化等问题的研究相对薄弱,这制约了人们对该矿床成矿机制的深入认识。本研究拟利用高倍偏光显微镜、红外显微镜和激光拉曼光谱分析,对黑钨矿和与其共生的石英流体包裹体进行详细的岩相学观察、显微测温研究及石英单个包裹体成分分析,分析黑钨矿和与其共生的石英流体包裹体特征的差异和成矿流体性质,并结合前人的研究结果,对淘锡坑钨矿床成矿流体和成矿物质的来源及成矿元素的运移和富集进行探讨。

1 区域地质背景

区内广泛出露震旦-奥陶系地层,另有少量泥盆系、石炭系、二叠系、侏罗系、白垩系和第三系地层出露。震旦-奥陶系地层经加里东运动褶皱隆起而成为本区基底。泥盆系、石炭系和二叠系等地层角度不整合于基底地层之上,以磨拉石建造开始,浅海碳酸盐岩建造鼎盛,至陆相沼泽泥砂质含煤建造而告终。侏罗系、白垩系和第三系为断陷盆地中沉积的红色碎屑岩系。

本区构造变形强烈,褶皱断裂发育,长期多阶段构造演化而形成了各具特色的加里东、海西-印支、燕山构造层。每个构造层均有独特的沉积建造、岩浆活动、构造变形及复杂多样的组合形式,并彼此交汇、叠加改造,形成以北北东向和东西向构造为主,叠加北东、北西、近南北向构造的总体格局。赣南地区钨矿床“构造控岩、岩体控矿”的成矿规

律明显,东西向构造主要由一系列挤压性断裂带和复式褶皱组成,伴生扭裂与张裂,并常伴东西向花岗岩带和变质岩带,构成区域性构造-岩浆岩带(如古亭-赤土构造-岩浆岩带),是最主要的控岩控矿构造。北北东向构造主要为燕山期形成的区域性断裂、断陷盆地及其伴生的配套断裂。上述两组构造为本区燕山期成矿岩体以及钨锡多金属矿床的形成提供了有利的构造条件¹⁾(图1)。

区内岩浆活动以加里东期和燕山期为主。加里东早期以中基性海底火山喷发为主,晚期表现为强烈的混合岩化和酸性岩浆侵入;燕山早期主要为酸性岩浆侵入活动,间有少量基性岩浆侵入。燕山期本区岩浆活动强烈,形成了诸广山、九龙脑和西华山等富含成矿物质的花岗岩基(岩株或岩瘤),成矿岩体带状分布,具多期侵入特征,成为本区钨锡矿的主要成矿期^[20]。淘锡坑的隐伏花岗岩体,实属九龙脑成矿岩体自南往北沿有利构造侵入延伸。九龙脑岩体属燕山期“S”型花岗岩,受区域性北北东与东西向构造的复合控制。岩体南端为粗粒黑云母花岗岩,往北逐渐变为中细粒二云母花岗岩,并有小岩枝伸延到柯树岭矿区^[18-19]。在岩体的南北近、中、远三层接触带形成一大批钨锡矿床。其中北接触带的钨锡矿床或矿点有淘锡坑钨锡矿床、柯树岭钨锡矿床、仙鹅塘钨锡矿床和西坑口钨锡矿点等。

2 矿区地质特征

淘锡坑矿区大面积出露震旦系和寒武系地层,它们也是矿区主要的赋矿围岩。震旦系为火山质、泥砂质构成的复理石建造,寒武系以泥砂质为主体。区内断裂发育,形式复杂,规模不大,既有控矿、储矿断裂又有成矿期后破坏性断裂构造。根据空间展布可分为以下4组:南北向断裂、北西向断裂、北东向断裂和东西向断裂。

矿区钨矿体呈脉状,表现为外带石英脉型黑钨矿化,含矿石英脉地表细小密集,往下脉体变宽变少,再向下至岩体内逐渐尖灭,相应钨的品位也由浅部向深部有变富的趋势。近岩体的矿化类型以石英大脉型为主。按脉组的空间展布位置,可分为宝山、棋洞、烂埂子和枫岭坑4大脉组,是隐伏岩体顶峰所在区域,海拔50m左右,是矿化的中心地区。脉组的平面组合表现为向北西发散,向东南收

1) 徐敏林, 高贵荣, 邹小平等, 江西省崇义县淘锡坑矿区钨矿资源潜力评价报告, 2005。

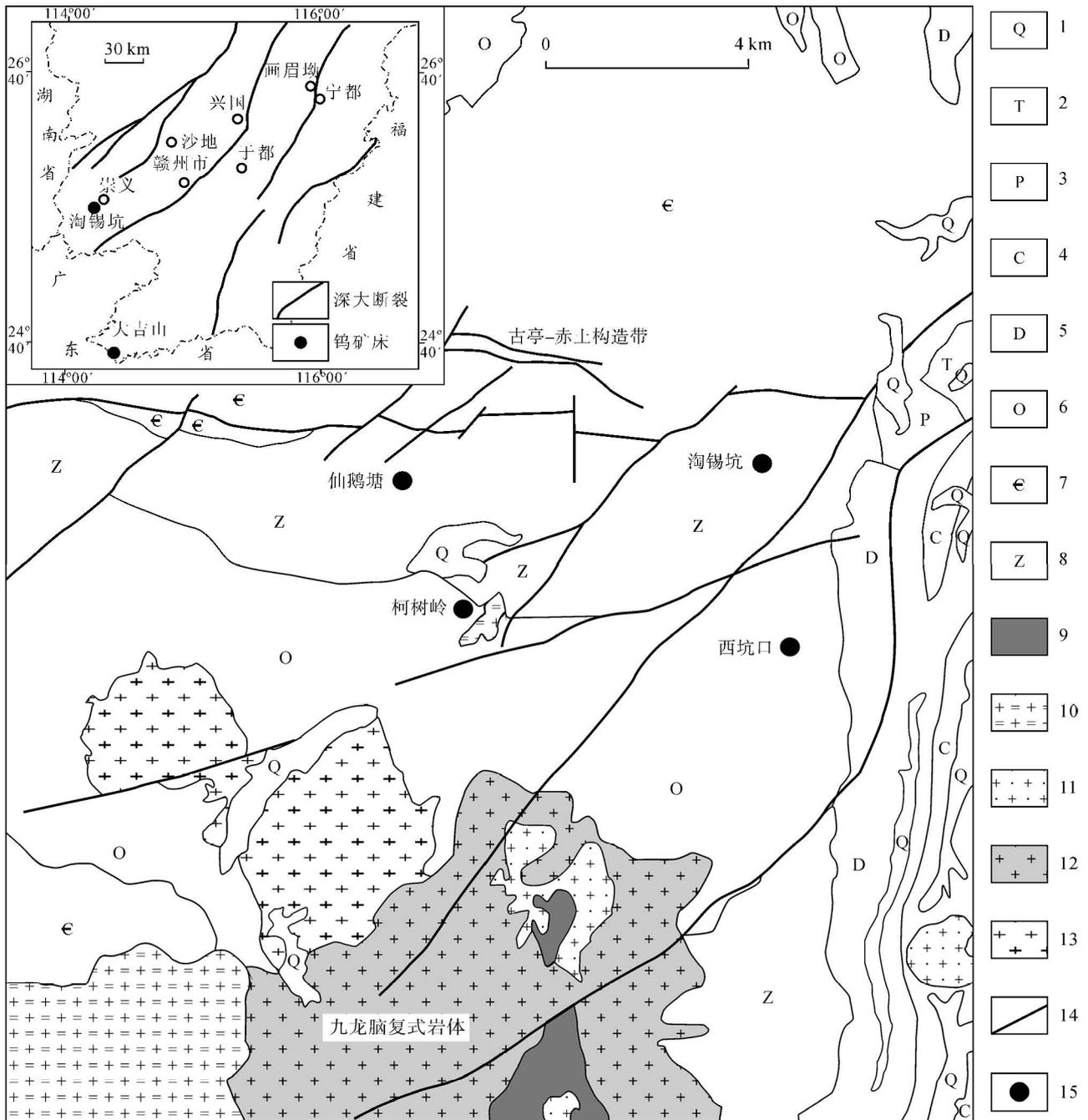


图 1 淘锡坑区域地质简图^{[18-19].1)}

Fig.1 The regional geological sketch map of the Taoxikeng tungsten deposit^{[18-19].1)}

1-第四系; 2-三叠系; 3-二叠系; 4-石炭系; 5-泥盆系; 6-奥陶系; 7-寒武系; 8-震旦系; 9-侏罗纪晚世细粒斑状黑云母花岗岩; 10-侏罗纪晚世中细粒斑状二云母花岗岩; 11-侏罗纪晚世中细粒斑状黑云母花岗岩; 12-侏罗纪中世中细粒斑状黑云母花岗岩; 13-志留纪早世中粒含斑花岗岩闪长岩; 14-断裂; 15-钨锡矿床。

1-Quaternary; 2-Triassic; 3-Permian; 4-Carboniferous; 5-Devonian; 6-Ordovician; 7-Cambrian; 8-Sinian; 9-Late Jurassic fine-grained biotite granite; 10-Late Jurassic porphyritic medium- and fine-grained two-mica granite; 11-Late Jurassic porphyritic medium- and fine-grained biotite granite; 12-Middle Jurassic porphyritic medium- and fine-grained biotite granite; 13-Early Silurian porphyritic medium-grained granite diorite; 14-fault; 15-tungsten-tin deposit.

敛, 矿脉赋存于震旦系变质岩系, 向下延伸至隐伏花岗岩体。由于深部隐伏花岗岩体侵入, 在其外接

触带的变质岩中, 已形成较为明显的热力蚀变晕圈, 越接近花岗岩体, 变质越强, 反之, 则逐渐减弱。由

1) 徐敏林, 高贵荣, 邹小平等, 江西省崇义县淘锡坑矿区钨矿资源潜力评价报告, 2005。

花岗岩体顶面往外,大致可分为三个强弱程度不同的蚀变带:角岩蚀变带、强角岩化蚀变带、角岩化-弱角岩化蚀变带。

淘锡坑钨矿床矿化面积约 2.6 km²,有编号矿脉 21 条,目前探明储量为 5.6 万 t,达大型规模。矿脉地表出露长度 340~682 m,产出标高为 690~-56 m。矿脉浅部钨品位较低,一般 0.5%左右,356 中段以下开始变富,花岗岩接触面至其上 200 m 是脉体较宽、品位最富的地段,个别主脉钨品位可达 3%~5%,其中出现厚板状黑钨矿晶体,大者尺寸可达数十厘米。矿脉中矿化分层富集、分段富集的特点较为明显。

含矿石英脉中主要矿物组合为石英-黑钨矿-硫化物,主要金属矿物有黑钨矿、锡石、白钨矿、黄铜矿、闪锌矿、辉钼矿、毒砂、黄铁矿和辉铋矿。非金属矿物有石英、黄玉、萤石、白云母、铁锂云母、电气石、方解石、叶腊石、绿泥石和绢云母等。黑钨矿为主要工业矿物,锡石、黄铜矿和辉钼矿为伴生工业矿物。矿石的结构构造有:交代结构、交代残留结构、乳滴状交代结构,其次是半自形粒状-交代结构和嵌晶结构;致密块状构造及少量的线状-条带状构造,角砾状、扁豆状构造和晶洞构造。近矿围岩蚀变有硅化、白云母化、绿泥石化、黄铁矿化、云英岩化,以前三种常见。

3 样品选取及测试方法

3.1 样品选取

主要对主成矿期与黑钨矿紧密共生的石英和黑钨矿样品(图 2a、图 2b)进行了系统的流体包裹体研究。石英和黑钨矿样品主要采自淘锡坑宝山组 056

和 156 中段的 17 号脉和 106 中段的 10 号脉、11 号脉和 14 号脉;枫岭坑组 356 中段的 33 号脉;棋洞 156 中段的 23 号脉和 056、106、156、256 中段的 18 号脉;烂埂子组 256 中段的 5 号脉和 37 号脉。在野外观察和室内研究的基础上选择黑钨矿和与黑钨矿紧密共生的脉石英样品制成包裹体片,在显微镜下进行岩相学的观察,划分出包裹体的类型,用酒精对包裹体片进行浸泡,清洗薄片去除树胶,圈出适合显微测温研究的包裹体进行测试。

3.2 测试方法

与黑钨矿共生的石英流体包裹体显微测温分析和激光拉曼光谱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完成。流体包裹体研究使用仪器为英国 Linkam THMSG600 冷热台,测温范围为-196~600 °C,实验过程中为防止包裹体在加热过程中爆裂,先进行冷冻测温。配备德国 ZEISS 公司 Axiolab Pol 显微镜。采用人工合成的气液两相包裹体对仪器进行温度标定,400 °C 时,相对标准物质误差为±2 °C,-56 °C 时误差为±0.1 °C。气液两相包裹体均一温度测试在冰点值附近升温速率为 0.2 °C,达到均一时的升温速率为 0.5 °C。对于含子矿物包裹体,在升温过程中仔细观察气、液、固三相的变化,并记录其子矿物消失温度及均一温度,当温度接近相变点时,升温速率为 0.2~0.5 °C/min。单个包裹体成分分析用英国 Renishaw inVia Reflex 型激光拉曼光谱仪,仪器采用的光源为 Spectra-Physics 氙离子激光器,波长 514.5 nm,激光功率 20 mW,空间分辨率为 1~2 μm,积分时间一般为 30~60 s,100~4000 cm⁻¹ 全波段一次取峰。激光束斑大小约为 1 μm,光谱分辨率 2 cm⁻¹。分析对象为气液包裹体和含子晶包裹体。

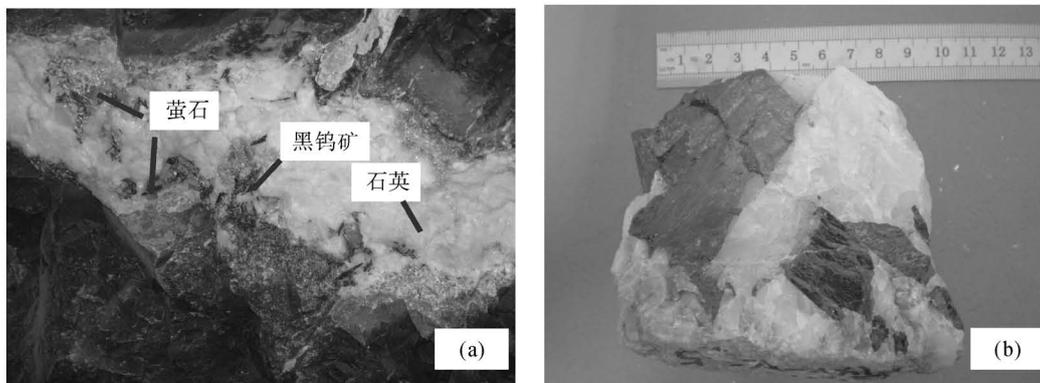


图 2 石英脉型黑钨矿的野外及室内照片

Fig.2 The photographs of quartz-veins-type ores from the Taosikeng tungsten deposit
(a)坑道内含黑钨矿的石英脉;(b)石英脉型黑钨矿石手标本。
(a) Quartz vein with wolframite in tunnel; (b) quartz vein-type wolframite hand specimen.

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用红外显微镜对黑钨矿中的流体包裹体进行观测, 其主体显微镜为奥林巴斯 BX51, 采用普通光源, 其红外光谱 TV 成像摄像仪为 QIMAGING ROLERA-XR Q21292。流体包裹体的均一温度和冰点使用英国 Linkam THMSG600 冷热台, 测温范围为 $-196\sim 600^{\circ}\text{C}$, 误差为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

4 流体包裹体显微岩相学特征

4.1 与黑钨矿共生石英的岩相学特征

与黑钨矿共生的石英流体包裹体类型主要为 I 类气液两相包裹体(图 3a 和图 3b), II 类纯气相包裹

体(图 3c), III 类纯液相包裹体(图 3c), IV 类含子矿物包裹体(图 3e 和图 3f), V 类含 CO_2 三相流体包裹体(图 3d)。I 类气液两相包裹体主要呈椭圆、圆形、三角形和不规则状, 孤立分布, 气相约占 5%~45%, 以 10~30% 居多, 长轴约 5~30 μm , 以 10~20 μm 为主, 这类包裹体数量最多, 约占流体包裹体总数的 95%。II 类气相包裹体主要呈椭圆和圆形孤立分布, 长轴约为 5~15 μm , 这类包裹体出现的数量较少。III 类纯液相包裹体透明, 呈椭圆形、圆形、三角形和不规则状, 成群分布, 长轴约为 5~10 μm 。IV 类含子矿物包裹体主要呈不规则状孤立分布, 长轴 10 μm 左右, 子晶种类主要为钾盐和钨锰矿, 钾盐子晶颗粒较小, 呈椭圆状, 颜色较暗。V 类含

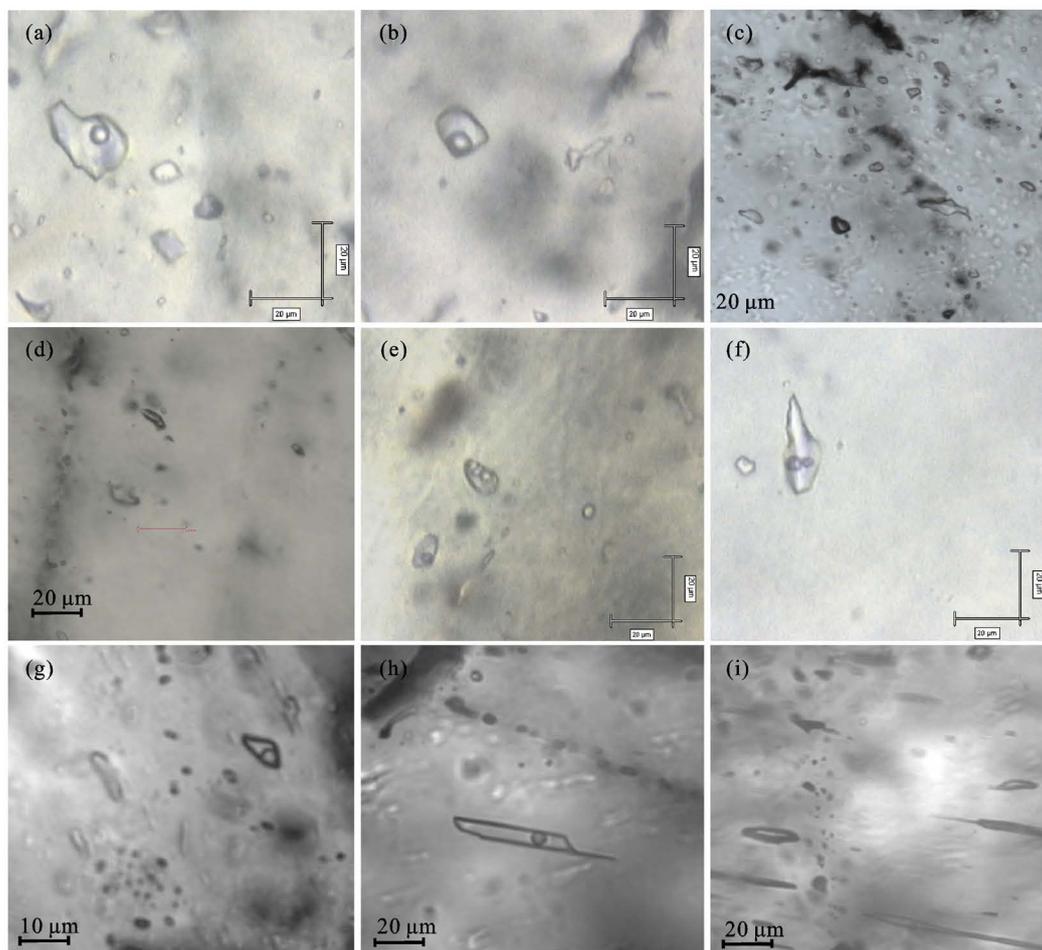


图 3 淘锡坑钨矿床流体包裹体显微照片

Fig.3 The microphotographs of fluid inclusions in the Taoxikeng tungsten deposit

(a) 石英脉中普通气液两相包裹体; (b) 石英中含 CO_2 和 CH_4 气液两相包裹体; (c) 石英脉中纯气相和纯液相包裹体; (d) 石英中含 CO_2 三相包裹体; (e) 石英中含钨酸盐和钾盐子矿物包裹体; (f) 含方解石子晶包裹体; (g) 黑钨矿中气液两相包裹体; (h) 黑钨矿中气液两相包裹体; (i) 黑钨矿中纯气相包裹体。

(a) Vapor-liquid inclusions in quartz; (b) CO_2 and CH_4 two phase inclusions in quartz; (c) pure vapor inclusions, vapor-liquid inclusions in quartz; (d) CO_2 three phase inclusions in quartz; (e) tungstate and potassium daughter mineral-bearing inclusions in quartz; (f) calcite daughter mineral-bearing inclusions in quartz; (g) vapor-liquid inclusions in wolframite; (h) vapor-liquid inclusions in wolframite; (i) pure vapor inclusions in wolframite.

CO₂三相流体包裹体长轴 10 μm 左右, 椭圆形, 孤立分布。此外, 在石英颗粒中可见 I 类、II 类和 III 类包裹体同时出现的现象(图 3c), 本次主要测试 4 个脉组共 15 片包裹体片的 I 类包裹体, 获得数据 328 个。

4.2 不透明矿物岩相学特征

通过红外显微镜下的显微观察发现, 黑钨矿原生包裹体类型主要为 I 类气液两相包裹体(图 3g 和图 3h), 有少量的 II 类纯气相(图 3i)和 III 类纯液相包裹体, II 类和 III 类只占全体包裹体的 1% 左右。本次主要测定沿着晶面生长的孤立分布的 I 类气液两相原生包裹体, 它们主要呈椭圆、圆形、三角形和长条形, 孤立分布, 气体百分数约为 5%~25%, 以 10%~20% 居多, 长轴约为 5~30 μm, 以 10~20 μm 为主, 包裹体边缘轮廓线较粗, 颜色较暗。本次一共对 20 个样品进行磨片, 但只有两片能进行清楚的测试, 一共测试 36 个数据, 包裹体的冰点和均一温度不易观察, 部分样品只测出了均一温度。

5 流体包裹体显微测温

通过显微岩相学观察可以看出, 无论是与黑钨

矿紧密共生的石英还是黑钨矿中的流体包裹体, 均普遍发育有气液两相包裹体, 石英中发育有个别含子矿物和 CO₂ 三相流体包裹体。表 1 是黑钨矿和与其共生的石英流体包裹体的测温结果。

5.1 与黑钨矿共生的石英流体包裹体显微测温

主要对 I 类气液两相包裹体进行了均一温度的测试, 测试结果显示均一温度为 150~385 °C, 主要温度范围为 160~260 °C(图 4a), 冰点为 -0.9~-4.2 °C。在均一温度直方图中呈正态分布。含子晶的流体包裹体, 气相在 150~158 °C 消失, 而子矿物升温至 400 °C 均没有消失, 经拉曼测试为方解石子晶。含 CO₂ 三相包裹体, 这类包裹体数量很少, 而且相的界限不清楚, 初熔温度和部分均一温度很难观察, 只观察到一个 CO₂ 包裹体的部分均一温度为 22.6 °C, 均一到液相, 其他 CO₂ 包裹体完全均一温度为 301~315 °C。

5.2 黑钨矿流体包裹体显微测温

主要对 I 类气液两相包裹体进行均一温度的测试, 测试结果显示均一温度为 185~355 °C, 主要温度范围集中于 240~320 °C(图 4b); 冰点 -4~-7 °C。其中一个包裹体常温下为气液两相包裹体, 降温过程

表 1 淘锡坑钨矿床流体包裹体显微测温结果

Table 1 Microthermometric data of the fluid inclusion in the Taoxikeng tungsten deposit

寄主矿物	成因	测试数	长轴(μm) (集中分布)	气相百分数(%) (集中分布)	均一温度(°C) (集中分布)	盐度(平均值)(%)	密度(平均值) (g/cm ³)
石英	原生	328	5~30 (10~20)	5~45 (10~30)	150~385 (160~260)	1.64~6.76 (4.25)	0.70~0.97 (0.89)
黑钨矿	原生	36	5~30 (5~15)	5~25 (10~20)	185~355 (240~320)	6.45~10.49 (9.05)	0.58~0.92 (0.78)

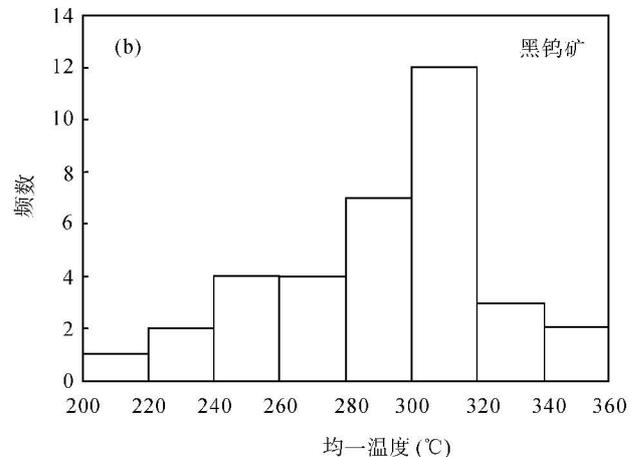
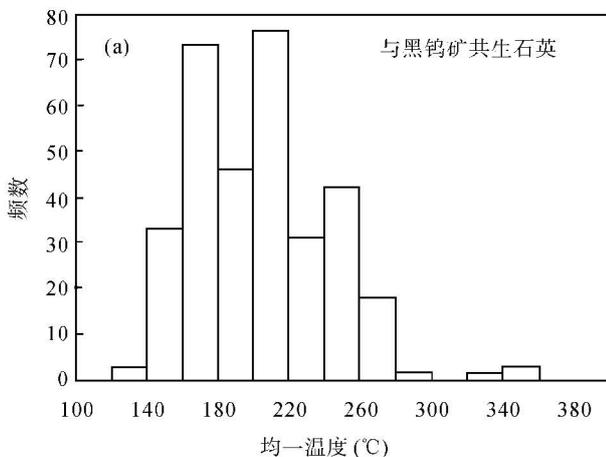


图 4 淘锡坑钨矿区石英和黑钨矿的均一温度直方图

Fig.4 Histogram of homogenization temperatures of the fluid inclusions in quartz and wolframite from the Taoxikeng tungsten deposit

也没有出现其他小气泡, 未有相分离, $-1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时冰块完全消失, 但是气泡的形态仍然为长扁状, 没有恢复圆形, 直到 $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时气泡回复原有的形态, 这种现象可能是气相成分里面含有少量的 CO_2 成分, 冷冻后形成了 CO_2 的笼合物造成的。

6 流体包裹体的激光拉曼探针测定

本次研究主要选取了主成矿期与黑钨矿共生的石英样品进行了流体包裹成分分析。分析结果表明, 石英中的纯液相和纯气相包裹体成分分析结果显示

主要为 H_2O , 气液两相包裹体的气、液相分析结果表明, 气、液相成分均以 H_2O 为主, 尤其是那些气相百分数相对较小($<5\%$)的包裹体, 在拉曼光谱中只显示 H_2O 峰, 部分气相百分数较大($20\%\sim 30\%$)的气液两相包裹体中的气相检测到很弱的 CO_2 峰和 CH_4 (图 5a), 表明含有少量的 CO_2 和 CH_4 ; 对三相包裹体测试, 检测到很弱的 CO_2 峰; 对含子晶的包裹体分析显示, 子晶为方解石(图 5b)、钾盐和波峰为 883(图 5c)的子矿物, 经过对比黑钨矿的拉曼波峰, 得出黑钨矿的主峰为 883(图 5d), 推测波峰为 883 的子晶矿物为含钨酸根的矿物。

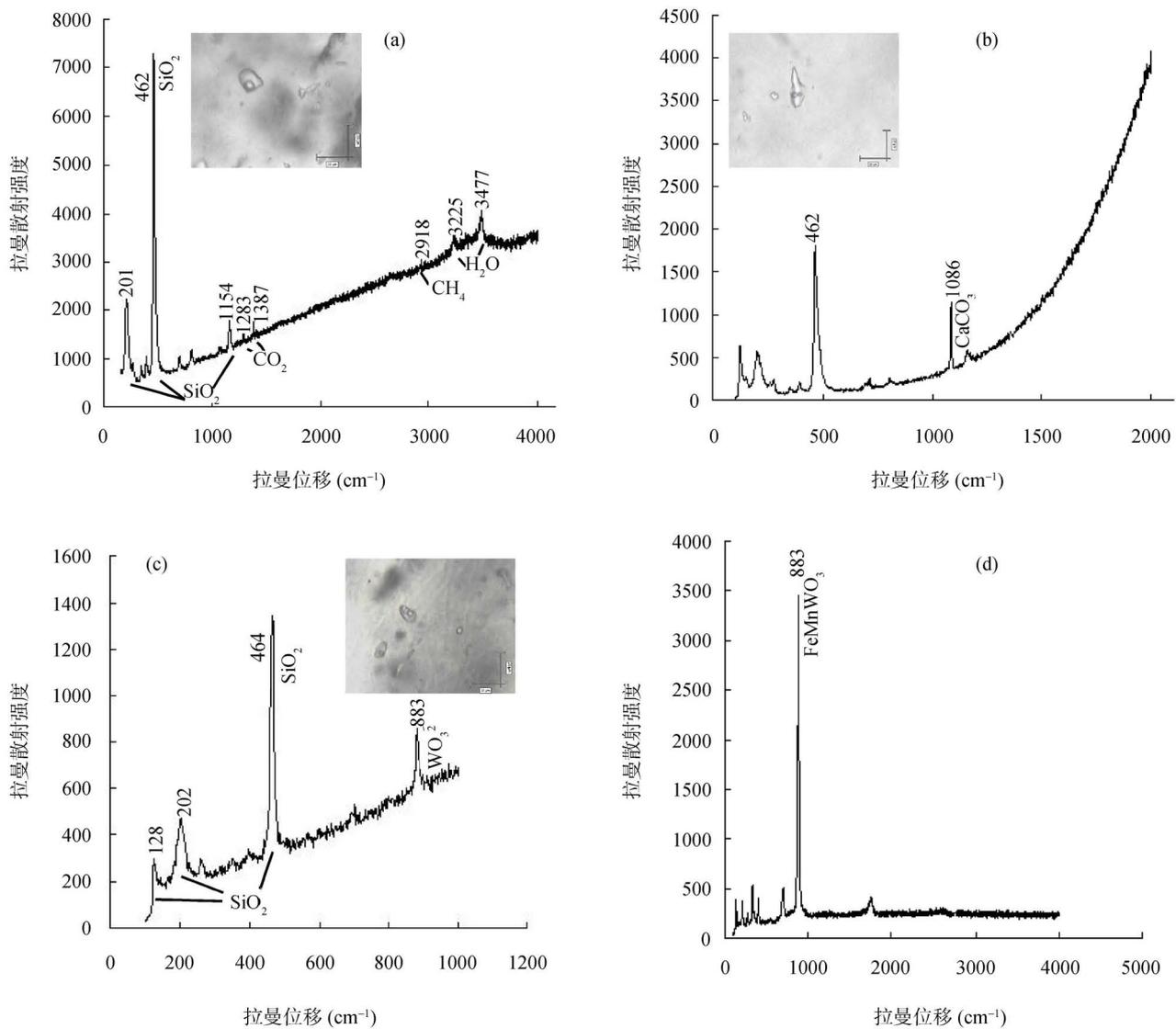


图5 陶锡坑钨矿流体包裹体激光拉曼光谱分析

Fig.5 Laser-Raman spectra analysis of the fluid inclusions in quartz of Taoxikeng tungsten deposit
(a)含 CO_2 和 CH_4 气液两相包裹体的气相成分; (b)方解石子晶光谱; (c)钨酸盐子矿物光谱; (d)黑钨矿光谱。

7 讨论

7.1 黑钨矿和与其共生石英流体性质对比研究

流体的盐度、密度变化能够反映出成矿流体演化的过程,其温度、压力、盐度及深度之间存在一定的函数关系。根据流体包裹体均一温度-冰点之间的关系,利用盐度公式 $w = 0.00 + 1.78T_m - 0.0442T_m^2 + 0.000557T_m^3$ [21] (w 为盐度, T_m 为冰点温度) 计算得出与黑钨矿共生的石英流体包裹体盐度的分布范围为 1.64%~6.76%, 平均 4.25%, 极差 5.02%; 黑钨矿中流体包裹体的盐度为 6.45%~10.49%, 平均 9.05%, 极差 4.04%。根据刘斌等[22] 提出的密度公式和 Bodnar[23] 提出的低盐度 H₂O-NaCl 体系的 T - w - ρ 相图(图 6), 得出与黑钨矿共生的石英中流体包裹体的密度为 0.70~0.97 g/cm³, 平均 0.89 g/cm³; 黑钨矿中流体包裹体的密度为 0.58~0.92 g/cm³, 平均 0.78 g/cm³。由图 6 可以看出, 黑钨矿的均一温度和盐度比与其共生的石英要高, 密度比石英的低, 测温和计算的结果显示, 黑钨矿的均一温度比与其共生的石英大约高 60~80 °C, 盐度大约高 3.82%~4.81%。

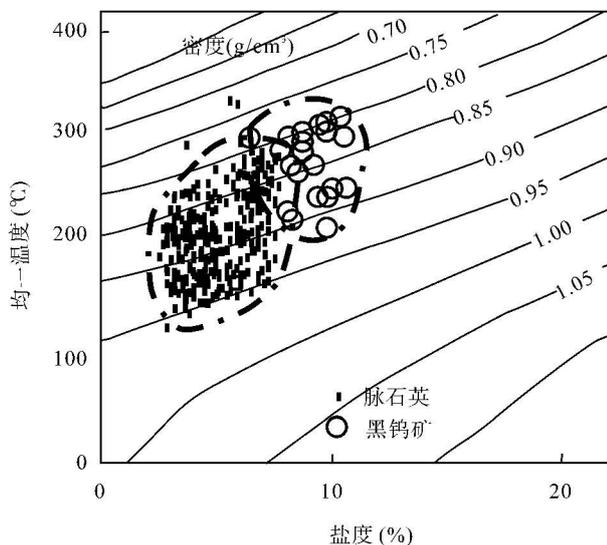


图 6 淘锡坑钨矿床流体包裹体温度-盐度-密度图
(底图据 Bodnar[23])

Fig.6 The temperature-salinity-density diagram of fluid inclusions from the Taoxikeng tungsten deposit

显微观察和激光拉曼气相成分分析表明, 与其共生的石英反映的流体均以水为主, 含有少量的 CO₂ 和 CH₄, 黑钨矿的测温结果显示可能存在少量

的 CO₂, 因此, 淘锡坑钨矿床主成矿期黑钨矿形成时的流体为中高温、中等盐度和低密度的 NaCl+H₂O ± CO₂ 热液体系。与黑钨矿共生的脉石英形成时的流体为中等温度、低盐度和中等密度的 NaCl+H₂O ± CO₂ ± CH₄ 热液体系。

主成矿期的黑钨矿和与其共生石英中的流体包裹体无论是流体包裹体类型、形态及分布特征, 还是流体包裹体均一温度和盐度, 所反映的流体性质均有所差异。石英中流体包裹体具有纯液相、纯气相、含 CO₂ 三相和含子晶三相等各种类型; 黑钨矿中的流体包裹体主要是富液相的两相包裹体和很少量的纯气相包裹体, 流体包裹体的类型比与之共生的石英单一, 均一温度和盐度比与之共生的石英要高。前人对瑶岗仙石英脉型钨矿床和大吉山钨矿床的黑钨矿和石英的研究也得出了相似的结论[12-13]。这说明黑钨矿沉淀时的流体可能比较均一。

主成矿期与黑钨矿共生石英中的流体包裹体, 虽然以气液两相包裹体为主, 但是类型较多, 而且在同一石英颗粒中常见 I 类、II 类、III 类原生流体包裹体(图 3d)和 IV 类包裹体同时存在。产生这种现象的原因可能有两种[24]: (1) 两种不同流体的混合; (2) 原来均匀的流体发生不混溶。对于前者, 由两种不同性质流体混合而形成各类包裹体, 其盐度值应存在较大范围的波动现象, 本区石英脉中有含 CO₂ 和含子晶物的三相包裹体, 含子晶的流体包裹体, 气相在 150~158 °C 消失, 而子矿物升温至 400 °C 均没有消失, 虽然本次研究没有获得具体的盐度数据, 但是它们代表了相对较高盐度的流体信息, 符合两种流体混合的特点。因此, 与黑钨矿共生的石英可能形成晚于黑钨矿, 且形成时可能存在两种不同组分的流体混合作用。

7.2 成矿流体和物质来源

前人研究获得隐伏花岗岩体中锆石的结晶年龄为 157~158 Ma, 石英的 Rb-Sr 等时线年龄为 153~161 Ma, 白云母的 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄为 152~155 Ma, 辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 154 Ma[15-17], 这些结果均显示, 花岗岩的成岩和矿床的成矿时代基本一致, 说明成矿与该区的隐伏花岗岩成岩密切相关。从与黑钨矿共生的石英氢氧同位素来看[25], δD 值变化范围为 -77‰~-45‰, 均值为 -57‰。石英的 $\delta^{18}O$ 值介于 +7.3‰~+12.2‰ 之间, 计算得出与石英平衡的水的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 的变化范围为 -3.11‰~1.2‰, 表现

为岩浆水与大气降水的混合。这与上述对与黑钨矿共生的石英流体包裹体研究的结果一致。结合前人及本次研究的成果, 我们推测淘锡坑钨矿床主成矿期早阶段成矿流体主要来自该区的隐伏花岗岩岩浆结晶分异热液, 主成矿期晚阶段的成矿流体受到大气降水的混合作用影响。

该区硫化物的硫同位素测试结果显示^[25], $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 0.11‰ ~ -2.08‰ 之间, 均值 -1.20‰, 极差 +2.19‰; 表明硫的来源比较单一, 且主要来自隐伏花岗岩。前人通过主元素、微量元素以及稀土元素地球化学的研究认为^[14-15], 该区的隐伏花岗岩体是矿区钨锡成矿物质的主要提供者。因此, 我们认为该区隐伏花岗岩体从深部带来了大量的成矿物质, 是该区的成矿母岩。

7.3 成矿元素的运移和富集

关于成矿元素钨在热液中的运移, 目前有两种观点, 一种观点认为 CO_2 对于钨的迁移沉淀富集有着极为密切的内在联系, 对于这种观点, 国内外的流体包裹体研究也发现部分钨矿床的确存在着大量的含 CO_2 包裹体^[26-29]。另一种观点则相反, 认为 CO_2 对于钨的迁移没有多大作用。比如 Wood *et al.*^[30] 通过实验认为 CO_2 在热液钨矿床的流体运移过程中起到的作用可以忽略不计。对此, 国内外学者也有研究表明, 部分钨矿床石英流体包裹体中不含 CO_2 或者含很少量的 CO_2 ^[31-34], 多数含石英脉的黑钨矿中不含 CO_2 包裹体^[1, 2, 12, 35]。本区黑钨矿和脉石英中的流体包裹体, 绝大部分是以水为主的水溶液包裹体, 只含很少量的 CO_2 , 这进一步说明 CO_2 对于钨的迁移可能没有发挥重要作用。但是前人的研究发现在氧化物阶段存在着大量的 CO_2 ^[19], 由于 CO_2 的逸散会提高金属在热液中富集的程度, 从而造成矿物质过饱和和沉淀^[36]。因此, CO_2 对于钨的迁移可能没有发挥作用, 但是对于矿质的富集却有着不可忽视的作用。

对于钨在流体中的迁移形式, 前人做了很多研究, 但是得出的认识并不一致。一种认识认为钨在热液中以 W-Cl 络合物、W-P 络合物存在和迁移^[37]。而另一种认识则认为, WO_4^{2-} 、 HWO_4 和 H_2WO_4 是钨迁移的主要形式, 由于钨的溶解度低, 价态高, 离子半径小, 离子电位高, 极化能力强, 在以硅氧基团为主体的高钨成矿流体中, 不太可能呈简单的卤化物离子状态存在, 而且钨的简单卤化物极易水

解, 对钨的迁移能力有限^[28, 38-42]。本次对石英流体包裹体进行的激光拉曼测试分析表明, 子矿物的激光拉曼峰显示为含钨酸根的矿物, 这可能说明成矿流体中钨主要以钨酸根的形式迁移。

8 结 论

(1) 流体包裹体研究表明, 与黑钨矿共生的石英流体包裹体均一温度范围在 160 ~ 260 °C 之间, 盐度为 1.64% ~ 6.67%, 密度为 0.89 g/cm³; 黑钨矿中流体包裹体均一温度范围在 240 ~ 320 °C 之间, 盐度为 6.45% ~ 10.49%, 密度为 0.78 g/cm³。

(2) 显微岩相学和激光拉曼测试研究表明, 与黑钨矿共生的石英流体包裹体的成分均以 H_2O 为主, 含少量的 CO_2 和 CH_4 。黑钨矿包裹体测试显示可能含有少量 CO_2 , 因此, 矿区的成矿流体性质主要为中高温、中等盐度和低密度的 NaCl- H_2O 热液体系。

(3) 黑钨矿和与其共生的石英流体包裹体在类型、均一温度和盐度等特征上有一定的区别, 黑钨矿中的流体包裹体的类型较石英的更为单一, 形成的温度和盐度较石英的高, 温度大约高 60 ~ 80 °C, 盐度大约高 3.82% ~ 4.81%。推测黑钨矿主要形成于主成矿期比较均一的流体, 而与黑钨矿共生的石英为主成矿期晚阶段两种流体混合作用形成。

(4) 成矿流体中钨主要以钨酸根的形式迁移, CO_2 对钨的迁移作用不大。

(5) 结合前人和本次研究, 淘锡坑钨矿床成矿流体和成矿物质主要来自岩浆热液, 但主成矿期晚阶段有大气降水参与成矿作用。

野外矿山实地考察和坑道调查工作得到淘锡坑钨矿矿长钟瑞光、副矿长黄泽祥, 生产技术科地质组刘小林、骆小毅、李荣辉, 矿行办主任肖晓东等的大力支持和帮助; 室内分析测试工作得到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苏文超研究员、秦朝建高级工程师、罗丹老师的指导和帮助; 审稿专家提出的修改意见使作者受益匪浅, 在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献(References):

- [1] Campbell A R, Robinson-Cook S. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz[J]. *Econ Geol*, 1987, 82(6): 1640-1645.
- [2] Campbell A R, Panter K S. Comparison of fluid inclusions in coexisting(cogenetic?) wolframite, cassiterite and quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England[J].

- Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54(3): 673-681.
- [3] 倪培, Rankin A H, 周进. 白云鄂博地区碳酸岩墙及岩墙旁侧石英岩中的包裹体研究[J]. 岩石学报, 2003, 19(2): 297-306. Ni Pei, Rankin A H, Zhou Jin. Fluid inclusion studies on carbonatite dyke and associated quartzite in Bayan Obo, Inner Mongolia, China[J]. Acta Petrol Sinica, 2003, 19(2): 297-306 (in Chinese with English abstract).
- [4] 倪培, 田京辉, 朱筱婷, 凌洪飞, 蒋少涌, 顾连兴. 江西永平铜矿下盘网状脉状矿化的流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2005, 21(5): 1339-1346. Ni Pei, Tian Jing-hui, Zhu Xiao-ting, Ling Hong-fei, Jiang Shao-yong, Gu Lian-xing. Fluid inclusion studies on footwall stringer system mineralization of Yongping massive copper deposit, Jiangxi Province, China[J]. Acta Petrol Sinica, 2005, 21(5): 1339-1346 (in Chinese with English abstract).
- [5] 范宏瑞, 谢奔汉, 翟明国, 金成伟. 豫陕小秦岭脉状金矿床三期流体运移成矿作用[J]. 岩石学报, 2003, 19(2): 260-266. Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Zhai Ming-guo, Jin Cheng-wei. A three stage fluid flow model for Xiaoqinling lode gold metallogenesis in the Henan and Shaanxi Provinces, central China[J]. Acta Petrol Sinica, 2003, 19(2): 260-266 (in Chinese with English abstract).
- [6] 范宏瑞, 胡芳芳, 杨进辉, 沈昆, 翟明国. 胶东中生代构造体制转折过程中流体演化和金的大规模成矿[J]. 岩石学报, 2005, 21(5): 1317-1328. Fan Hong-rui, Hu Fang-fang, Yang Jin-hui, Shen Kun, Zhai Ming-guo. Fluid evolution and large-scale gold metallogeny during Mesozoic tectonic transition in the eastern Shandong Province[J]. Acta Petrol Sinica, 2005, 21(5): 1317-1328 (in Chinese with English abstract).
- [7] 陈衍景, 倪培, 范宏瑞, Pirajno F, 赖勇, 苏文超, 张辉. 不同类型热液金矿系统的流体包裹体特征[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2085-2108. Chen Yan-jing, Ni Pei, Fan Hong-rui, Pirajno F, Lai Yong, Su Wen-chao, Zhang Hui. Diagnostic fluid inclusions of different types hydrothermal gold deposits[J]. Acta Petrol Sinica, 2007, 23(9): 2085-2108 (in Chinese with English abstract).
- [8] 王守旭, 张兴春, 秦朝建, 石少华, 冷成彪, 陈衍景. 滇西北中甸普朗斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 地球化学, 2007, 36(5): 467-478. Wang Shou-xu, Zhang Xing-chun, Qin Chao-jian, Shi Shao-hua, Leng Cheng-biao, Chen Yan-jing. Fluid inclusions in quartz veins of Pulang porphyry copper deposit, Zhongdian, northwestern Yunnan, China[J]. Geochimica, 2007, 36(5): 467-478 (in Chinese with English abstract).
- [9] 杨光树, 温汉捷, 胡瑞忠, 秦朝建, 于文修. 安庆夕卡岩型铁铜矿床流体包裹体研究[J]. 地球化学, 2008, 37(1): 27-36. Yang Guang-shu, Wen Han-jie, Hu Rui-zhong, Qin Chao-jian, Yu Wen-xiu. Fluid inclusions of Anqing skarn-type Fe-Cu deposit, Anhui Province[J]. Geochimica, 2008, 37(1): 27-36 (in Chinese with English abstract).
- [10] 卢焕章. CO₂流体与金矿化: 流体包裹体的证据[J]. 地球化学, 2008, 37(4): 321-328. Lu Huan-zhang. Role of CO₂ fluid in the formation of gold deposits: Fluid inclusion evidences[J]. Geochimica, 2008, 37(4): 321-328 (in Chinese with English abstract).
- [11] Bailly L, Grancea L, Kouzmanov K. Infrared microthermometry and chemistry of wolframite from the baia sprie epithermal deposit, Romania[J]. Econ Geol, 2002, 97(2): 415-423.
- [12] 曹晓峰, 吕新彪, 何谋春, 牛宏, 杜保峰, 梅微. 共生黑钨矿与石英中流体包裹体红外显微对比研究——以瑶岗仙石英脉型钨矿床为例[J]. 矿床地质, 2009, 28(5): 611-620. Cao Xiao-feng, Lü Xin-biao, He Mou-chun, Niu Hong, Du Bao-feng, Mei Wei. An infrared microscope investigation of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite: A case study of Yaogangxian quartz-vein wolframite deposit[J]. Mineral Deposit, 2009, 28(5): 611-620 (in Chinese with English abstract).
- [13] Ni Pei, Huang Jian-bao, Wang Xu-dong, Jiang Shao-yong, Ling Hong-fei. Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz from the Dajishan tungsten deposit, Jiangxi Province, China[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(18S): A444.
- [14] 邹欣. 江西淘锡坑钨矿地球化学特征及成因研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006: 1-64. Zou Xin. The research on the geochemical characteristic and genesis of tungsten deposit in Taoxikeng, Jiangxi [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006: 1-64 (in Chinese with English abstract).
- [15] 郭春丽, 蔺志永, 王登红, 陈文, 张彦, 丰成友, 陈郑辉, 曾载淋, 蔡汝青. 赣南淘锡坑钨多金属矿床花岗岩和云英岩岩石特征及云英岩中白云母 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年[J]. 地质学报, 2008, 82(9): 1274-1284. Guo Chun-li, Lin Zhi-yong, Wang Deng-hong, Chen Wen, Zhang Yan, Feng Cheng-you, Chen Zheng-hui, Zeng Zai-lin, Cai Ru-qing. Petrologic characteristics of the granites and greisens and muscovite ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating in the Taoxikeng tungsten polymetallic deposit, Southern Jiangxi Province[J]. Acta Geol Sinica, 2008, 82(9): 1274-1284 (in Chinese with English abstract).
- [16] 郭春丽, 王登红, 陈毓川, 王彦斌, 陈郑辉, 刘善宝. 赣南中生代淘锡坑钨矿区花岗岩锆石 SHRIMP 年龄及石英脉 Rb-Sr 年龄测定[J]. 矿床地质, 2007, 26(4): 432-442. Guo Chun-li, Wang Deng-hong, Chen Yu-chuan, Wang Yan-bin, Chen Zheng-hui, Liu Shan-bao. Precise zircon SHRIMP U-Pb and quartz vein Rb-Sr dating of Mesozoic Taoxikeng tungsten polymetallic deposit in southern Jiangxi [J]. Mineral Deposit, 2007, 26(4): 432-442 (in Chinese with English abstract).
- [17] 陈郑辉, 王登红, 屈文俊, 陈毓川, 王平安, 许建祥, 张家菁, 许敏林. 赣南崇义地区淘锡坑钨矿的地质特征与成矿时代[J]. 地质通报, 2006, 25(4): 496-501. Chen Zheng-hui, Wang Deng-hong, Qu Wen-jun, Chen Yu-chuan, Wang Ping-an, Xu Jian-xiang, Zhang Jia-jing, Xu

- Min-lin. Geological characteristics and mineralization age of the Taoxikeng tungsten deposit in Chongyi County, southern Jiangxi Province, China[J]. Geol Bull China, 2006, 25(4): 496–501 (in Chinese with English abstract).
- [18] 吴至军, 徐敏林, 赵磊, 罗仙华, 邬思涛. 江西淘锡坑大型钨矿构造控矿机制探讨[J]. 中国钨业, 2009, 24(1): 16–20.
Wu Zhi-jun, Xu Min-lin, Zhao Lei, Luo Xian-hua, Wu Si-tao. The structural ore-controlled mechanism of the large-scaled Taoxikeng tungsten ore[J]. China Tungsten Ind, 2009, 4(1): 16–20 (in Chinese with English abstract).
- [19] 徐敏林, 冯卫东, 张凤荣, 李江东, 罗仙华. 崇义淘锡坑钨矿成矿地质特征[J]. 资源调查与环境, 2006, 27(2): 159–163.
Xu Min-lin, Feng Wei-dong, Zhang Feng-rong, Li Jiang-dong, Luo Xian-hua. Metallogenic characteristics of Taoxikeng wolfram deposit, Chongyi[J]. Resour Surv Environ, 2006, 27(2): 159–163 (in Chinese with English abstract).
- [20] 朱焱龄, 李崇佑, 林运淮. 赣南钨矿地质[M]. 南昌: 江西人民出版社, 1981: 440p.
Zhu Yan-lin, Li Chong-you, Lin Yun-huai. Geology of Tungsten Deposit in Southern Jiangxi Province[M]. Nanchang: Jiangxi People's Publishing House, 1981: 440p (in Chinese).
- [21] Hall D L, Sterner S M, Bodnar R J. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions[J]. Econ Geol, 1988, 83(1): 197–202.
- [22] 刘斌, 段光贤. NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 矿物学报, 1987, 7(4): 345–352.
Liu Bin, Duan Guang-xian. Density and isochoric formulae for NaCl-H₂O inclusions and their applications[J]. Acta Mineral Sinica, 1987, 7(4): 345–352 (in Chinese with English abstract).
- [23] Bodnar R J. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids[J]. Econ Geol, 1983, 78(3): 535–542.
- [24] 代军治, 王可勇, 毛景文, 杨言辰. 辽宁高家堡子银矿床流体包裹体研究[J]. 地质学报, 2006, 80(7): 1055–1064.
Dai Jun-zhi, Wang Ke-yong, Mao Jing-wen, Yang Yan-chen. Fluid inclusions in the Gaojiapuzi silver deposit, Liaoning Province[J]. Acta Geol Sinica, 2006, 80(7): 1055–1064 (in Chinese with English abstract).
- [25] 宋生琼, 胡瑞忠, 毕献武, 魏文凤, 石少华. 赣南崇义地区淘锡坑钨矿氢、氧、硫同位素地球化学研究[J]. 矿物学报, 2009, 29(增刊): 328.
Song Sheng-qiong, Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Wei Wen-feng, Shi Shao-hua. Hydrogen, oxygen and sulfur isotope geochemical characteristics of Taoxikeng tungsten deposit in Chongyi, southern Jiangxi Province[J]. Acta Mineral Sinica, 2009, 29(suppl): 328 (in Chinese).
- [26] 蔡建明, 刘若兰, 曾广胜. 江西盘古山钨矿流体包裹体及其与成矿关系研究[M]//余鸿彰. 钨矿地质讨论会论文集. 北京: 地质出版社, 1981: 1–11.
Cai Jian-ming, Liu Ruo-lan, Zeng Guang-sheng. Fluid inclusion of the Pangushan tungsten deposit and its relationship to polymetallic tungsten mineralization, Jiangxi Province, China [C]//Yu Hong-zhang. Proceedings of Symposium on Tungsten Geology (Chinese Edition). Beijing: Geological Publishing House, 1981: 1–11 (in Chinese).
- [27] Noronha F, Doria A, Dubessy J, Charoy B. Characterization and timing of the different types of fluids present in the barren and ore-veins of the W-Sn deposit of Panasqueira, central Portugal.[J]. Mineral Deposit, 1992, 27(1): 72–79.
- [28] Graupner T, Kempe U, Dombon E, Pätzold O, Leeder O, Spooner E T C. Fluid regime and ore formation in the tungsten (-yttrium) deposits of Kyzyltau (Mongolian Altai): Evidence for fluid variability in tungsten-tin ore systems[J]. Chem Geol, 1999, 154(1-4): 21–58.
- [29] Rios F J, Villas R N, Fuzikawa K. Fluid evolution in the Pedra Preta wolframite ore deposit, Paleoproterozoic Musa Granite, eastern Amazon Craton, Brazil [J]. J South Am Earth Sci, 2003, 15(7): 787–802.
- [30] Wood S A, Samson I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH and m_{NaCl} [J]. Econ Geol, 2000, 95(1): 143–182.
- [31] 王旭东, 倪培, 蒋少涌, 黄建宝, 孙立强. 赣南漂塘钨矿流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 2163–2170.
Wang Xu-dong, Ni Pei, Jiang Shao-yong, Huang Jian-bao, Sun Li-qiang. Fluid inclusion study on the Piaotang tungsten deposit, southern Jiangxi Province, China[J]. Acta Petrol Sinica, 2008, 24(9): 2163–2170 (in Chinese with English abstract).
- [32] 干国梁, 陈志雄. 岩浆演化及含矿岩浆分异过程中锡钨富集因素的统计分析——以广西都庞岭地区为例[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1991, 11(4): 388–395.
Gan Guo-liang, Chen Zhi-xiong. The statistics of the controlling factor of Sn and W enrichment in the process of magma evolution and ore-bearing magma differentiation with particular reference to Dupangling region, Guangxi[J]. J Guilin Coll Geol, 1991, 11(4): 388–395 (in Chinese with English abstract).
- [33] Vallance J, Cathelineau M, Marignac C, Boiron M C, Fourcade S, Martineau F, Fabre C. Microfracturing and fluid mixing in granites: W-(Sn) ore deposition at Vaulry (NE French Massif Central) [J]. Tectonophysics, 2001, 33(6): 43–61.
- [34] Beuchat S, Moritz R, Pettke T. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein, Peru: Fluid inclusion and stable isotope evidence[J]. Chem Geol, 2004, 210(1-4): 201–224.
- [35] Rios F J, Alves J V, Perez C A, Costa E C, Rosiere C A, Fuzikawa K, Correia Neves J C, Chaves A O, Prates S P, Barrio R E. Combined investigations of fluid inclusions in opaque ore minerals by NIR/SWIR microscopy and microthermometry and synchrotron radiation X-ray fluorescence[J]. Appl Geochem, 2006, 21(5): 813–819.
- [36] 张德会. 流体的沸腾和混合在热液成矿中的意义[J]. 地球科学进展, 1997, 12(6): 546–552.
Zhang De-hui. Some new advances in ore-forming fluid geo-

- chemistry on boiling and mixing of fluids during the processes of hydrothermal deposits[J]. *Adv Earth Sci*, 1997, 12(6): 546-552 (in Chinese with English abstract).
- [37] Manning D A C, Henderson P. The behavior of tungsten in granitic melt-vapour system[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1984, 86(3): 286-293.
- [38] Audetat A, Günther D, Heinrich C A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F mineralized Mole Granite (Australia)[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(19): 3373-3379.
- [39] Wood S A, Vlassopoulos D. Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500 °C and 1 kbar[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(2): 303-312.
- [40] 李逸群. 成矿流体中钨的来源及其性状[J]. *江西地质科技*, 1989 (3): 1-6.
Li Yi-qun. The source and nature of tungsten in ore-forming fluid[J]. *Jiangxi Geol Sci Technol*, 1989 (3): 1-6 (in Chinese).
- [41] 蒋国豪. 氟、氯对热液钨、铜成矿的制约——以江西德兴铜矿、大吉山钨矿为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004: 100p
Jiang Guo-hao. Chlorine and fluorine control on copper and tungsten mineralization in hydrothermal deposits: Cases of Dexing porphyry copper deposit and Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2004: 100p (in Chinese with English abstract).
- [42] 席斌斌, 张德会, 周利敏. 南岭地区几个与锡(钨)矿化有关的岩体的岩浆演化[J]. *地质通报*, 2007, 26(12): 1591-1599.
Xi Bin-bin, Zhang De-hui, Zhou Li-min. Magmatic evolutions of several granite plutons related to Sn (W) mineralizations in the Nanling region, China[J]. *Geol Bull China*, 2007, 26(12): 1591-1599 (in Chinese with English abstract).