

文章编号: 0258-7106 (2021) 02-0369-15

Doi: 10.16111/j.0258-7106.2021.02.011

江南钨矿带高家榜钨多金属矿床矿化分带特征 及其指示意义^{*}

任康达¹, 张达玉^{1**}, 叶龙翔¹, 孟翔¹, 易洪², 黄家龙³, 万书文¹, 周涛发¹

(1 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009; 2 华东冶金地质勘查局 812 地质队, 安徽铜陵 244008;
3 华东冶金地质勘查研究院, 安徽合肥 230088)

摘要 高家榜钨多金属矿床位于江南钨矿带北部。钨矿化发育在花岗闪长斑岩与黄柏岭组接触的矽卡岩及其两侧。从岩体向外将矿石划分为: 花岗闪长斑岩中细脉浸染状白钨矿矿石(类型I)、矽卡岩中浸染状白钨矿矿石(类型II)、角岩中脉状白钨矿矿石(类型III)3类。高家榜矿床不同类型矿石的白钨矿和磁黄铁矿电子探针(EPMA)分析结果显示, 白钨矿 $w(\text{Mo})$ 从类型II ($w(\text{Mo})=1.34\% \sim 1.40\%$) → 类型III ($w(\text{Mo})=0.01\% \sim 0.17\%$) → 类型I ($w(\text{Mo})<0.01\%$)降低。从类型I → 类型II → 类型III, 磁黄铁矿中Cu、Fe元素含量降低; Zn、Co、Ni含量增高。高家榜钨矿床形成白钨矿的成矿流体从类型II → 类型III → 类型I, 氧逸度降低; 形成磁黄铁矿的早期石英-硫化物阶段, 类型II的成矿流体降温速率缓慢, 类型I和III的成矿流体发生快速冷凝作用。区域对比研究显示, 高家榜矿床为贫钼白钨矿床, 形成于还原环境。

关键词 地球化学; 白钨矿; 磁黄铁矿; EPMA; 成矿指示; 江南钨矿带

中图分类号:P618.67

文献标志码:A

Metallogenetic zonation of Gaojiabang tungsten polymetallic deposit in Jiangnan tungsten ore belt and its significance

REN KangDa¹, ZHANG DaYu¹, YE LongXiang¹, MENG Xiang¹, YI Hong², HUANG JiaLong³,
WAN ShuWen¹ and ZHOU TaoFa¹

(1 School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2 No. 812 Geological Party, East China Metallurgical Geological Survey Bureau, Tongling 244008, Anhui, China; 3 Institute of Geological Exploration, East China Metallurgical Geological Survey Bureau, Hefei 230088, Anhui, China)

Abstract

The Gaojiabang tungsten polymetallic deposit is located in the northern sector of the Jiangnan tungsten ore belt. Tungsten mineralization occurs in the skarn and its adjacent parts between granodiorite porphyry and Huangbailing Formation. According to the spatial location and modes of occurrence, the ores can be subdivided into three types: scheelite in porphyry (type I), scheelite in skarn (type II) and scheelite in hornblende (type III). The EPMA analysis results show that Mo content in the scheelite grains decreases from type II ore ($w(\text{Mo})=1.34\% \sim 1.40\%$) through type III ore ($w(\text{Mo})=0.01\% \sim 0.17\%$) to type I ore ($w(\text{Mo})<0.01\%$). The values of Cu and Fe in pyrrhotite grains gradually decrease, while the values of Zn, Co and Ni gradually increase from type I ore

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41972076、91962218)、科技部深地资源勘查开采专项(编号:2016YFC0600206)和安徽省自然资源科技项目(编号:2020-K-11)联合资助

第一作者简介 任康达,男,1997年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:3227764899@qq.com

** 通讯作者 张达玉,男,1985年生,博士,副教授,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:dayuzhang@hfut.edu.cn

收稿日期 2020-10-22; 改回日期 2021-02-28。赵海杰编辑。

through type II ore to type III ore. This metallogenic zonation indicates that, in the Gaojiabang tungsten polymetallic deposit, the oxygen fugacity of ore-forming fluid in skarn-stage gradually decreased from type II ore through type I ore to type III ore, and in quartz sulfide stage, the cooling rate of ore-forming fluid that formed type II ore was much higher than that of type I and type III ores. A comparison with regional tungsten polymetallic deposits shows that the Gaojiabang deposit is a Mo-poor scheelite deposit, which was formed in a relatively reduced metallogenic system.

Key words: geochemistry, scheelite, pyrrhotite, EPMA, metallogenic indicator, Jiangnan tungsten ore belt

近年来在钦杭成矿带与长江中下游成矿带之间勘探发现了朱溪、桂林郑、逍遥、大湖塘、高家塝、百丈岩、阳储岭、上金山等多个大型钨多金属矿床, WO_3 储量大于 600 万 t, 已成为世界上最大的钨矿带, 称为“江南钨矿带”(Mao et al., 2015; 朱乔乔等, 2019)。其中, 位于江南钨矿带北部的高家塝矿床是近年来华东冶金地质局 812 地质队新勘探发现的一个大型钨多金属矿床(张达玉等, 2017), 前人在高家塝矿床的地质特征(蒋其胜等, 2009)、成因矿物学(张鹏等, 2011; Song et al., 2019)、花岗岩成因(Zhang et al., 2017)和成岩成矿时代(范羽, 2015; 肖鑫等, 2017; 傅仲阳等, 2019)等方面取得了许多成果, 但对该矿床钨矿化的空间分带及控制机理研究较少, 制约了对该矿床成因的认识。为此, 本文在高家塝钨多金属矿床代表性剖面的地质特征和岩相学观察基础上, 对其不同空间位置的白钨矿和磁黄铁矿开展电子探针分析, 探讨不同类型白钨矿和磁黄铁矿的形成条件, 为高家塝钨多金属矿床的形成机制提供新证据, 也为江南钨矿带钨的成矿规律总结提供依据。

1 地质特征

1.1 区域地质背景

江南钨矿带地处长江中下游成矿带南侧(图 1a), 具有近似平行于长江中下游成矿带展布的特点, 受北东向构造线控制。江南钨矿带内广泛发育新元古代(830~760 Ma)和燕山期(155~125 Ma)的中酸性岩浆岩(薛怀民等, 2010; 陈雪霏等, 2013; Xie et al., 2016)。其中, 燕山期岩浆作用与钨成矿作用密切相关, 可自西南向东北大致分为香庐山、大湖塘、阳储岭、朱溪、逍遥、竹溪岭和青阳钨矿集区(张达玉等, 2017)。

青阳钨矿集区处于江南钨矿带北部(图 1b), 其南、北分别受北东东向的江南深大断裂、高坦断裂控

制。该区主要出露早古生代海相碳酸盐地层, 区内中酸性侵入岩分布十分广泛, 主要包括青阳-九华山复式岩体、谭山岩体、云岭岩体、银坑岩体等以及北部的茅坦岩体、花园巩岩体等。这些岩体均以岩基状产出, 主要岩性为花岗闪长岩和花岗岩。其中青阳-九华山复式岩体侵位于七都复背斜中部, 出露面积约 860 km², 呈不规则椭圆形, 是该区最大的岩基。青阳-九华山复式岩体的围岩为南华纪—早古生代海相碳酸盐、碎屑岩地层, 岩体主要由早期花岗闪长岩(146~135 Ma)和晚期花岗岩(134~128 Ma)2 种岩性组成(范羽, 2015; 张达玉等, 2017), 围绕青阳-九华山复式岩体发育大量钨钼多金属矿床, 包括高家塝、百丈岩、桂林郑等(图 1b)。

1.2 矿床地质特征

高家塝钨多金属矿床位于青阳-九华山复式岩体北东缘(图 1b), $w(WO_3)$ 资源量约为 6.2 万 t(平均品位 0.367%), 伴生 Mo 资源量 5400 t(平均品位 0.116%), Au 资源量 3.79 t(平均品位 6.55 g/t, 蒋其胜等, 2009)。矿区地层从寒武系下统黄柏岭组至二叠系下统栖霞组均有出露, 岩性主要为灰岩、砂岩、泥页岩等(图 2a)。黄柏岭组为主要含矿层位, 主要岩性为钙质泥页岩和灰岩, 分为上、中、下 3 段, 多变质为钙硅角岩和大理岩。矿区内地层发育, 西南部出露的青阳岩体呈弧状从西南方向与黄柏岭组侵入接触; 在矿床东南部见花岗闪长斑岩呈岩枝、岩脉沿层间侵入角岩和大理岩地层, 接触带处发生矽卡岩化。

高家塝矿床矿化主要赋存于花岗闪长斑岩体与黄柏岭组接触的矽卡岩带中, 勘查资料显示, 矿体分上(I号矿体)、下(II号矿体)2 层, 受花岗闪长斑岩的形态控制(图 2b), 其中, I号矿体为主矿体, 由南向北侧伏, 倾向北东, 倾角 40°~60°, 地表有矿化出露。II号矿体位于 I 号矿体下方近平行产出, 总体呈上钨、下钼特征。高家塝矿床的矿石矿物主要为白钨矿、辉钼矿、磁黄铁矿, 次为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等, 脉石矿物为石榴子石、辉石、石英、方解石等。

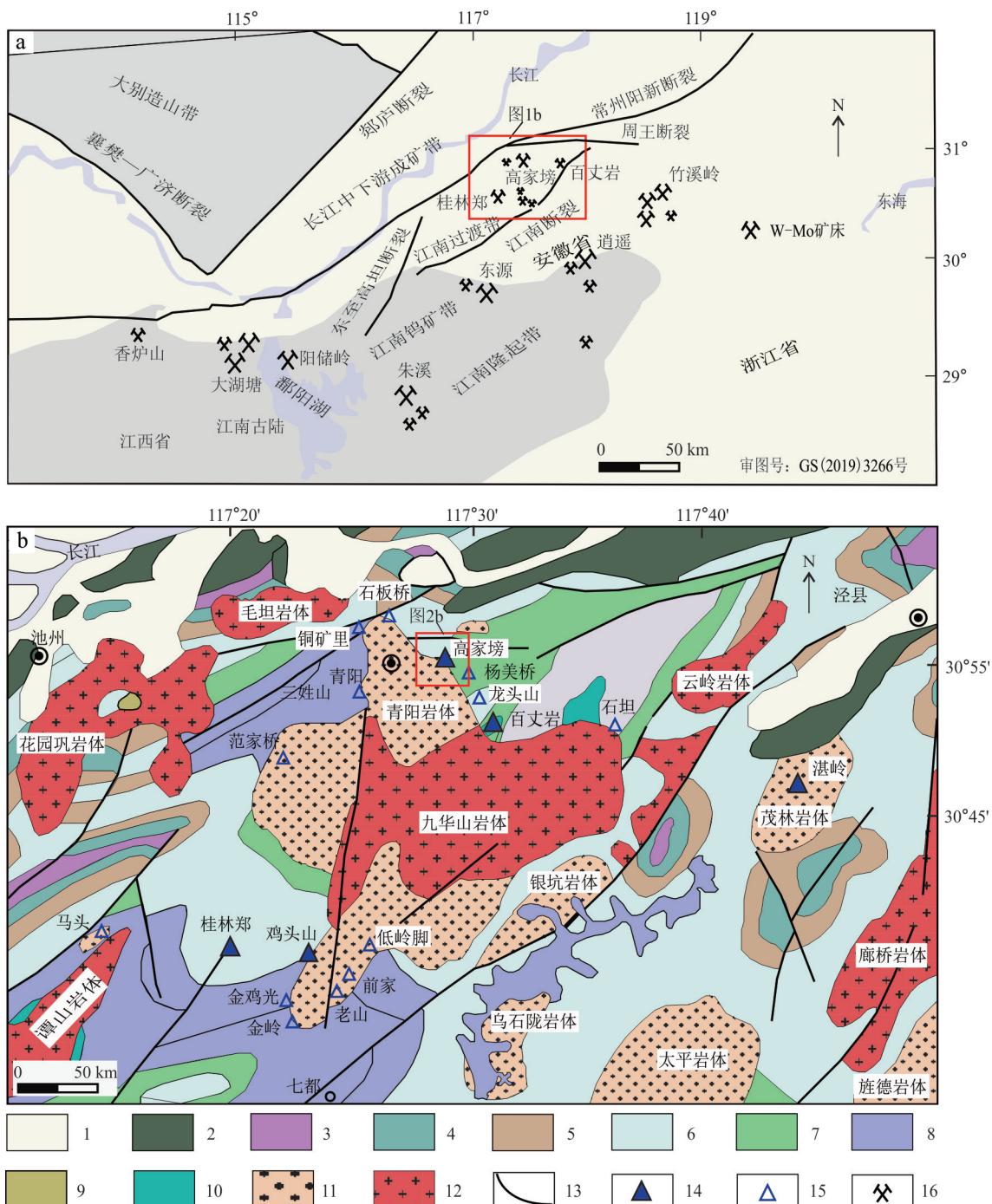


图1 江南钨矿带地质简图(a,据张达玉等,2017修改)和青阳钨矿集区地质图(b,据张达玉等,2017修改)
 1—第四系;2—白垩系下统蝌蚪山组;3—三叠系;4—石炭系一二叠系;5—泥盆系上统五通组;6—志留系下统高家边组;7—奥陶系下统五峰组;8—寒武系上统团山组;9—寒武系中统杨柳岗组;10—寒武系下统黄柏岭组;11—花岗闪长岩;12—花岗闪长斑岩;13—断层;
 14—大型W-Mo矿床;15—小型W-Mo矿床;16—W-Mo矿床

Fig. 1 Geological map of the Jiangnan tungsten ore belt (a, modified after Zhang et al., 2017) and the Qingyang W mineralization ore district (b, modified after Zhang et al., 2017)

1—Quaternary; 2—Kedoushan Formation of Lower Cretaceous; 3—Triassic strata; 4—Carboniferous—Permian; 5—Wutong Formation of Upper Devonian; 6—Gaojiabian Formation of Lower Silurian; 7—Wufeng Formation of Lower Ordovician; 8—Tuanshan Formation of Upper Cambrian; 9—Yangliugang Formation of Middle Cambrian; 10—Huangbailing Formation of Lower Cambrian; 11—Granodiorite; 12—Granodiorite porphyry; 13—Fault; 14—Large W-Mo deposit; 15—Small W-Mo deposit; 16—W-Mo deposit

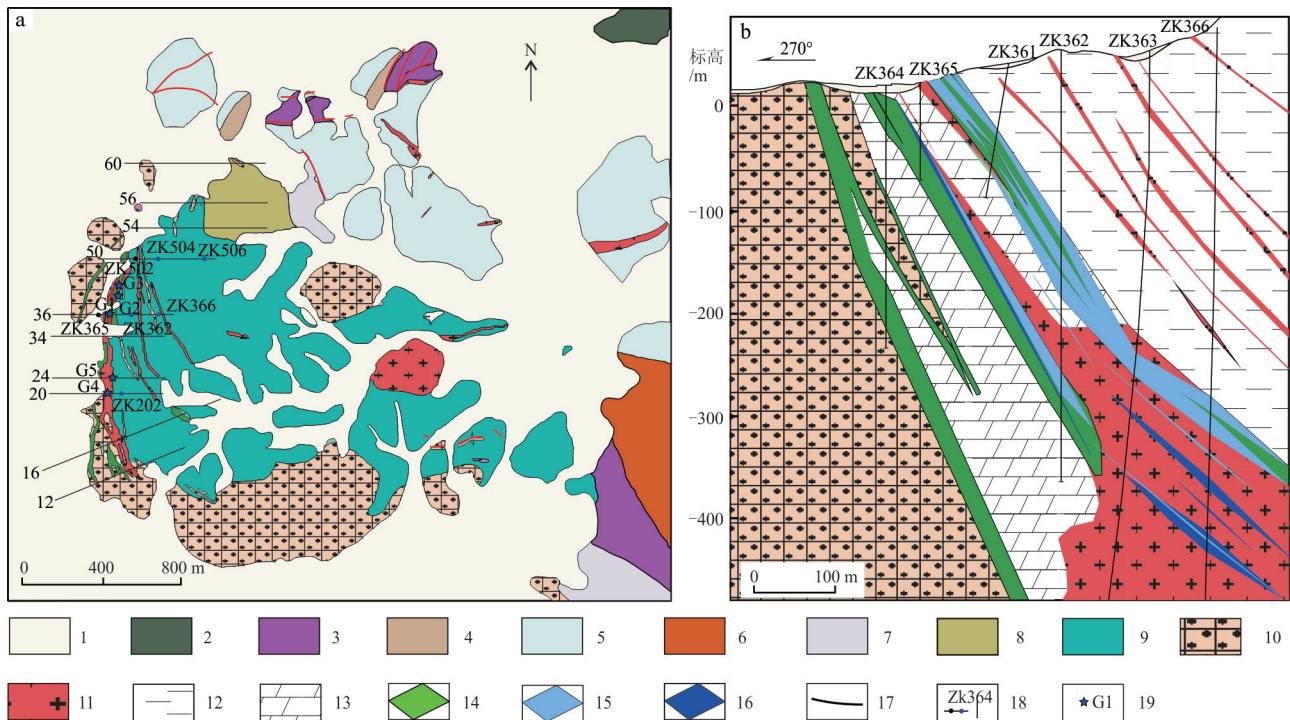


图2 高家榜钨多金属矿床矿区地质略图(a,据范羽,2015修改)和矿区36线剖面图(b,据肖鑫等,2017修改)

1—第四系; 2—白垩系下统蝌蚪山组; 3—石炭系一二叠系; 4—泥盆系上统五通组; 5—志留系下统高家边组; 6—奥陶系下统五峰组; 7—寒武系上统团山组; 8—寒武系中统杨柳岗组; 9—寒武系下统黄柏岭组; 10—花岗闪长岩; 11—花岗闪长斑岩; 12—角岩; 13—大理岩; 14—矽卡岩; 15—W矿体; 16—Mo矿体; 17—断层; 18—钻孔; 19—观察和采样点

Fig.2 Geological map of Gaojiabang tungsten polymetallic deposit (a, modified after Fan , 2015) and geological map of 36 line profile (b, modified after Xiao et al., 2017)

1—Quaternary; 2—Kedoushan Formation of Lower Cretaceous; 3—Carboniferous—Permian strata; 4—Wutong Formation of Upper Devonian; 5—Gaojiabian Formation of Lower Silurian; 6—Wufeng Formation of Lower Ordovician; 7—Tuanshan Formation of Upper Cambrian; 8—Yangliugang Formation of Middle Cambrian; 9—Huangbailing Formation of Lower Cambrian; 10—Granodiorite; 11—Granodiorite porphyry; 12—Hornblende; 13—Marble; 14—Skarn; 15—Tungsten orebody; 16—Molybdenum orebody; 17—Fault; 18—Drilled holes; 19—Observation and sampling points

矿石结构主要为自形-半自形粒状结构、他形粒状结构、交代残余结构等,矿石构造主要为脉状、细脉状和细脉浸染状。

2 采样与岩相学

本次工作对高家榜矿床36线附近的野外矿化露头(Ⅰ号矿体)进行了详细观察并采样,采样位置如图3a、3b所示。根据空间产出特征,白钨矿的矿化类型从岩体向外划分为:花岗闪长斑岩中细脉浸染状白钨矿矿石(类型Ⅰ)、矽卡岩中浸染状白钨矿矿石(类型Ⅱ)和产于角岩的脉状白钨矿矿石(类型Ⅲ)3类(图3c~e)。

花岗闪长斑岩中细脉浸染状白钨矿矿石(类型

I):该类矿石分布在矿区细粒花岗闪长斑岩与围岩接触处。样品呈浅黄色,交代结构,细脉浸染状构造。矿石矿物主要为白钨矿、辉钼矿、磁黄铁矿、黄铁矿等,脉石矿物主要为斜长石、石英、角闪石、黑云母、绿帘石、绿泥石等。白钨矿呈细脉浸染状分布于脉石矿物颗粒之间,部分呈白钨矿-石英脉分布,脉宽一般2~5 mm,具有典型细脉浸染状构造特点;磁黄铁矿呈浸染状分布,粒径<1 mm,常与黄铜矿共生,部分与黑云母共生,另可见辉钼矿-黄铁矿-石英脉呈细脉状,脉宽1~2 mm,穿插了早期形成的白钨矿(图3f~h)。

矽卡岩中浸染状白钨矿矿石(类型Ⅱ):矿石呈褐绿色,交代结构等,块状构造。矿石矿物主要为白钨矿、少量辉钼矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等;脉

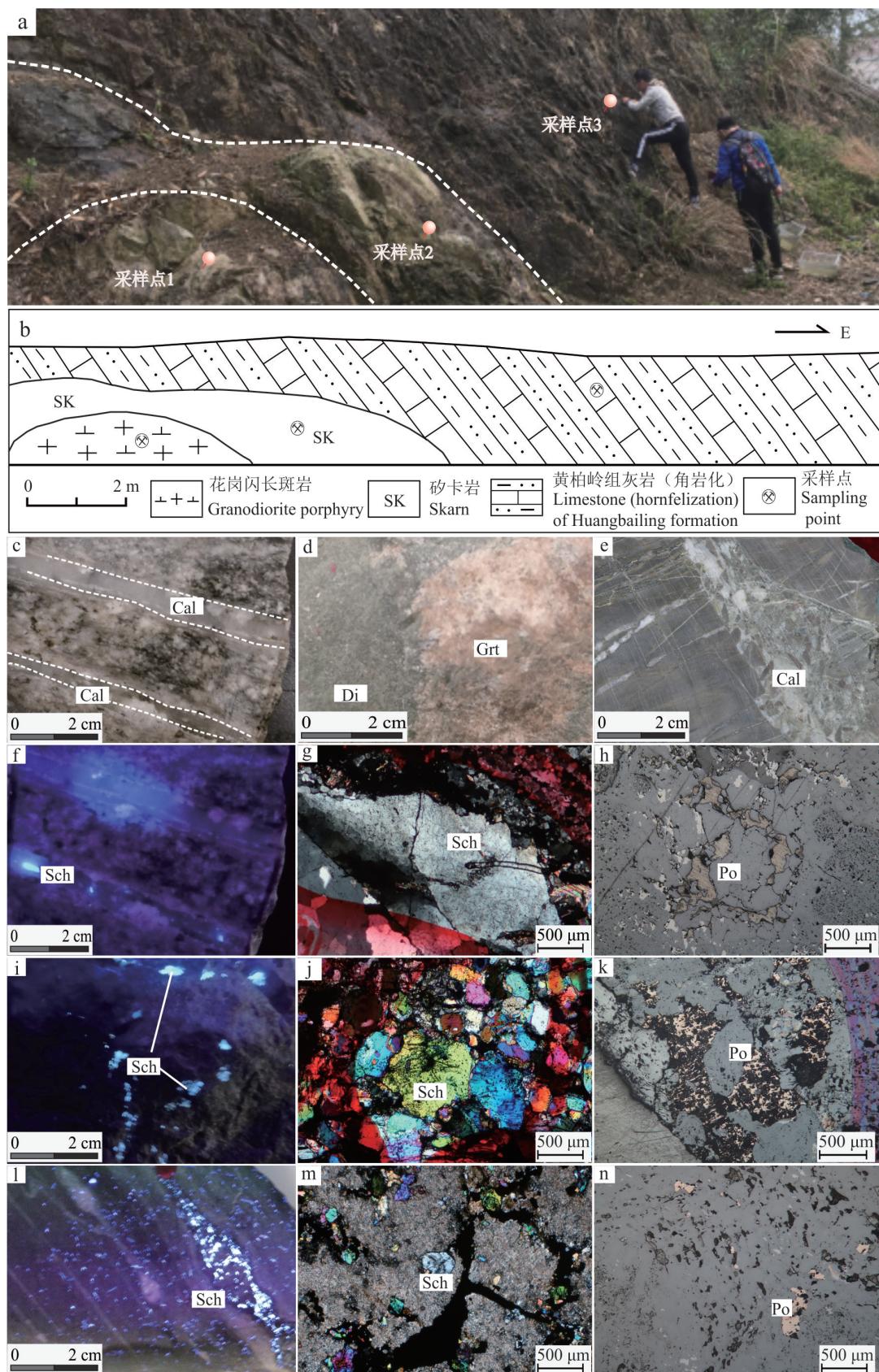


图 3 高家榜矿床采样剖面图(矽卡岩带 I 号矿体露头)及岩相学照片

a. 野外采样位置照片;b. 采样位置剖面图;c. 斑岩标本照片;d. 矽卡岩手标本照片;e. 角岩手标本照片;f. 斑岩中自钨矿在钨矿灯下照片;

g. 斑岩中白钨矿正交偏光镜下照片; h. 斑岩中磁黄铁矿反射光镜下照片; i. 砂卡岩中白钨矿在钨矿灯下照片; j. 砂卡岩中白钨矿正交偏光镜下照片; k. 砂卡岩中磁黄铁矿反射光镜下照片; l. 角岩中白钨矿在钨矿灯下照片; m. 角岩中白钨矿正交偏光镜下照片;

n. 角岩中磁黄铁矿反射光镜下照片

Cal—方解石; Sch—白钨矿; Po—磁黄铁矿; Di—透辉石; Grt—石榴子石

Fig. 3 Sampling profile in the Gaojiabang deposit (outcrop of orebody I in skarn belt) and petrographic photos

a. Field sampling position photo; b. Sampling location profile; c. Porphyry specimen photo; d. Skarn hand specimen photo; e. Hornfel hand specimen photo; f. Scheelite in porphyry under tungsten lamp; g. Scheelite in porphyry (crossed nicols); h. Reflection microscope photo of pyrrhotite in porphyry; i. Scheelite in skarn under tungsten lamp; j. Photo of scheelite in skarn (crossed nicols); k. Reflection microscope photo of pyrrhotite in skarn; l. Scheelite in hornstone under tungsten lamp photo; m. Scheelite in hornblende (crossed nicols); n. Reflected light photo of pyrrhotite in hornblende

Cal—Calcite; Sch—Scheelite; Po—Pyrrhotite; Di—Diopsid; Grt—Garnet

石矿物主要为石榴子石、辉石、硅灰石等。白钨矿呈浸染状和脉状分布于脉石矿物中,粒径在0.1~1 mm,个别可达3 mm。磁黄铁矿呈星点状分布(图3i~k)。

角岩中脉状白钨矿矿石(类型Ⅲ):该类白钨矿矿石呈微细脉顺层穿插在角岩化地层中(原岩为黄柏岭组钙质泥岩)。矿石呈黄褐色,交代结构,块状构造,矿石矿物主要为白钨矿、辉钼矿、磁黄铁矿、黄铁矿,脉石矿物有方解石、石英、透辉石等。白钨矿为他形细粒结构,粒径约0.1 mm,脉状分布;磁黄铁矿呈他形细粒浸染状分布(图3l~n)。

3 分析方法与结果

3.1 分析方法

本次工作对高家塝矿床的白钨矿和磁黄铁矿主量元素的电子探针(EPMA)分析在合肥工业大学资源与环境工程学院电子探针室完成,仪器型号为JEOLJXA-8230。实验条件为:加速电压15 kV,束斑尺寸3 μm,探针电流20 nA。所有元素的信号采集时间为15 s,背景时间均为5 s,修正方法ZAF,检测限优于0.01%。

3.2 分析结果

本次研究对3种类型矿石中的白钨矿进行了电子探针分析,分析结果如表1所示。

类型Ⅰ矿石中白钨矿 $w(\text{WO}_3)$ 为80.01%~80.32%(平均值为80.17%); $w(\text{CaO})$ 为19.65%~19.96%(平均值为19.81%),此外,其含有微量的 $w(\text{NiO})$ 为0.01%~0.08%(平均值为0.01%); $w(\text{FeO})$ 为0.01%~0.03%(平均值为0.01%)。该类矿石白钨矿中 $w(\text{Mo})$ 低于检测限。

类型Ⅱ矿石中白钨矿 $w(\text{WO}_3)$ 为74.63%

78.94%(平均值76.64%); $w(\text{CaO})$ 为19.41%~33.80%(平均值为22.57%); $w(\text{MoO}_3)$ 为1.34%~1.40%(平均值为0.23%); $w(\text{Fe})(w(\text{FeO})=0.01\% \sim 16.72\%, \text{平均值为} 6.11\%)$ 和 $w(\text{Mn})(w(\text{MnO})=0.01\% \sim 0.51\%, \text{平均值为} 0.20\%)$ 相对较高。

类型Ⅲ矿石中白钨矿 $w(\text{WO}_3)$ 为79.03%~80.71%(平均值为80.01%); $w(\text{CaO})$ 为19.5%~20.58%(平均值为20.04%); $w(\text{MoO}_3)$ 为0.01%~0.17%(平均值为0.05%); $w(\text{FeO})$ 为0.02%~0.04%(平均值为0.03%)。

高家塝矿床3种类型矿石中磁黄铁矿电子探针分析结果如表2所示。类型Ⅰ矿石中磁黄铁矿 $w(\text{S})$ 为38.59%~51.99%(平均值为41.0%); $w(\text{Fe})$ 为47.62%~60.85%(平均值为58.5%); $w(\text{Cu})$ 为0~0.04%(平均值为0.02%)。

类型Ⅱ矿石的磁黄铁矿 $w(\text{S})$ 为38.46%~53%(平均值为46.8%); $w(\text{Fe})$ 为47.76%~60.96%(平均值为52.8%); $w(\text{Cu})$ 为0~0.15%(平均值为0.03%)。

类型Ⅲ矿石的磁黄铁矿 $w(\text{S})$ 为38.45%~39.23%(平均值为38.83%); $w(\text{Fe})$ 为60.11%~61.06%(平均值为60.7%); $w(\text{Cu})$ 为0~0.05%(平均值为0.01%)。

4 讨 论

4.1 矿化空间分布规律

地质特征显示,高家塝钨多金属矿床从岩体向外可划分为斑岩中细脉浸染状白钨矿矿石(类型Ⅰ)、砂卡岩中浸染状白钨矿矿石(类型Ⅱ)和产于角岩中脉状白钨矿矿石(类型Ⅲ)3类。电子探针分析结果(表1,表2)显示,矿石中白钨矿 $w(\text{WO}_3)$ 和 $w(\text{MnO})$ 具有类型Ⅱ<类型Ⅲ<类型Ⅰ, $w(\text{MoO}_3)$ 和 $w(\text{FeO})$ 呈类型Ⅱ>类型Ⅲ>类型Ⅰ的变化特征;类型Ⅱ白钨矿中 $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{Mo})$ 相对较高;类型Ⅰ白钨矿

表1 高家榜矿床3类矿石中白钨矿主要元素组成

Table 1 EPMA data of scheelite grains from 3 types of ores in the Gaojiabang deposit

| 点号 | w(B)/% | | | | | | | | | | | | | 类型 | | | | |
|----------|------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|------|--------------------------------|------|-----------------|-------|------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------|----------------|
| | MoO ₃ | PbO | Ga ₂ O ₃ | V ₂ O ₃ | NiO | FeO | MnO | Al ₂ O ₃ | MgO | WO ₃ | CaO | K ₂ O | TiO ₂ | Na ₂ O | SiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | 合计 | |
| 598-2-1 | - | - | - | - | - | - | 0.05 | - | - | 80.1 | 19.89 | - | - | - | - | 0.06 | 100.1 | |
| 598-2-2 | - | - | - | - | - | - | 0.04 | - | - | 80.21 | 19.85 | - | - | 0.04 | - | 0.04 | 100.18 | |
| 598-2-3 | - | - | - | - | - | 0.01 | 0.02 | - | 0.01 | 80.32 | 19.65 | - | - | 0.03 | - | - | 100.02 | 斑岩中白钨矿(类型I) |
| 598-2-4 | - | - | - | - | - | 0.03 | - | - | 0.01 | 80.18 | 19.84 | - | - | 0.01 | - | 0.01 | 100.08 | |
| 522-1-1 | - | - | - | - | - | 0.01 | - | - | 0.02 | 80.01 | 19.96 | 0.02 | - | 0.01 | - | 0.02 | 100.05 | |
| 522-1-2 | - | - | - | - | 0.08 | 0.01 | 0.08 | - | - | 80.05 | 19.82 | - | - | - | - | - | 100.04 | |
| 522-1-3 | - | - | - | - | 0.01 | 0.03 | - | - | - | 80.29 | 19.67 | - | - | - | - | 0.02 | 100.01 | |
| 413-1-1 | 1.4 | 0.17 | 0.08 | - | - | - | - | - | - | 78.31 | 20.05 | - | - | - | - | - | 100 | |
| 413-1-2 | 1.34 | - | - | 0.11 | - | 0.14 | 0.02 | - | 0.01 | 78.02 | 20.43 | - | 0.01 | - | - | - | 100.1 | 矽卡岩中白钨矿(类型II) |
| 381Sch1 | - | - | - | - | 0.04 | 0.03 | 0.02 | - | - | 78.94 | 19.41 | 0.02 | - | 0.01 | - | 0.01 | 98.47 | |
| 381Sch2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 74.63 | 20.12 | - | - | - | - | 0.01 | 94.77 | 矽卡岩中白钨矿(类型III) |
| 381Sch3 | - | - | - | - | 0.01 | 0.01 | 0.01 | - | - | 74.99 | 20.11 | - | 0.01 | - | - | 0.04 | 95.18 | |
| 368Sch1 | - | - | - | - | 0.01 | 0.04 | - | - | - | 74.94 | 20.05 | 0.03 | - | 0.01 | - | 0.04 | 98.13 | |
| 206Sch-1 | - | - | - | - | - | 0.04 | - | - | - | 78.56 | 19.91 | 0.01 | - | - | 0.67 | 0.22 | 99.4 | |
| 248-1-1 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | - | - | 0.04 | 0.03 | - | 0.01 | 80.31 | 19.94 | - | - | - | - | 0.01 | 100.5 | |
| 248-1-2 | 0.01 | - | 0.05 | - | 0.08 | 0.04 | 0.02 | - | 0.01 | 79.55 | 20.58 | - | - | - | - | - | 100.3 | 角岩中白钨矿(类型I) |
| 248-1-3 | - | - | - | - | 0.63 | 0.04 | - | - | - | 80.05 | 19.55 | - | - | - | - | 0.01 | 100.1 | |
| 248-1-4 | 0.01 | 0.11 | 0.09 | - | - | - | - | - | 0.01 | 80.06 | 19.74 | - | - | - | - | 0.02 | 100 | |
| 248-2-1 | 0.07 | 0.18 | - | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.04 | - | - | 79.03 | 20.49 | - | - | - | - | - | 100 | |

注:“-”指低于检测限。

含量低于检测限(图4a~d)。自类型I→类型II→类型III,矿石的白钨矿w(WO₃)先降低后增高,w(MoO₃)先增高后降低。磁黄铁矿特征显示,类型II中磁黄铁矿w(Cu)显著高于其他2类矿石,Fe、S、Mn等元素无显著区别(图5a~d)。

结合剖面地质特征可见,高家榜矿床赋存于矽卡岩中白钨矿相比岩体中和角岩中白钨矿,具有显著高的w(MoO₃)、w(FeO)和低的w(WO₃)、w(MnO),且磁黄铁矿具有更高的w(Cu)(图5c)。

4.2 成矿指示

矽卡岩矿床是成矿岩浆岩和钙质围岩相互接触,形成以发育大量石榴子石、辉石等矽卡岩矿物的接触交代矿床。根据矿物的形成秩序,成矿热液演化过程划分矽卡岩期和石英硫化物期(姚凤良等,2006; Chang et al., 2019)。本次工作对高家榜矿床地质和岩相学特征观察显示,类型II矿石中白钨矿与石榴子石、辉石等无水矽卡岩矿物共生,是矽卡岩期的产物;而磁黄铁矿是石英-硫化物期的典型矿物。因此,白钨矿和磁黄铁矿2种代

表性矿物的形成机制可示踪高家榜矿床成矿热液的物理化学条件。

与W-Mo矿床有关的岩浆氧逸度一般低于与Cu-Au-Mo矿床有关的岩浆的氧逸度(Candela, 1992; Mao et al., 2017; Xie et al., 2017; Shu et al., 2017)。由于钨在岩浆温度条件下往往以W⁶⁺形式存在,受岩浆的氧逸度影响较小(Che et al., 2013);钨表现为不相容元素,倾向于在残余岩浆中富集,在流体出溶过程中更易迁移到成矿流体中(Candela et al., 1990; 聂利青等,2018)。在成矿热液中钨溶解度随着热液的温度、氧逸度降低及pH升高而显著下降,从而沉淀(Wood et al., 2000)。高家榜矿床成矿的花岗闪长斑岩全岩Fe³⁺/Fe²⁺值在0.03~0.06之间(Zhang et al., 2017),锆石Ce⁴⁺/Ce³⁺平均值为191(傅仲阳等,2017),均指示岩体氧逸度较低(Borisov et al., 1990; Ballard et al., 2002; Zhang et al., 2014)。高家榜矿床的矽卡岩主矿体内发育大量磁黄铁矿,而未见磁铁矿、赤铁矿、石膏等高氧逸度指示矿物,指示高家榜矿床为较还原的岩浆-热

表2 高家榜矿床3类矿石的磁黄铁矿主要元素组成

Table 2 Main element composition of pyrrhotite grains from three types ore from Gaojiabang deposit

| 点号 | w(B)/% | | | | | | | | | | | | | n(Fe) | 晶系 | 类型 | |
|---------|--------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|----------------------------------|
| | Ge | S | Au | Pb | Ag | Cd | Sb | As | Zn | Cu | Ni | Co | Fe | Mn | 合计 | | |
| 381Po1 | - | 38.88 | 0.14 | 0.09 | 0.01 | - | 0.03 | - | - | - | - | 0.17 | 60.68 | - | 100 | 47.14 | 六方 |
| 381Po2 | - | 38.84 | 0.04 | 0.01 | - | 0.06 | 0.08 | - | - | - | 0.01 | 0.14 | 60.81 | - | 99.99 | 47.22 | 六方 |
| 381Po3 | - | 38.92 | 0.07 | 0.06 | 0.02 | - | - | - | - | - | - | 0.13 | 60.81 | - | 100.01 | 47.17 | 六方 |
| 381Po4 | - | 38.56 | - | - | - | 0.03 | - | - | 0.05 | 0.04 | - | 0.13 | 60.51 | 0.7 | 100.02 | 47.28 | 六方 |
| 368Po5 | - | 38.91 | 0.04 | - | 0.06 | - | 0.02 | - | 0.1 | - | 0.04 | 0.11 | 60.72 | - | 100 | 47.14 | 六方 |
| 368Po6 | - | 38.98 | - | - | - | - | - | - | 0.03 | - | 0.02 | 0.12 | 60.85 | - | 100 | 47.15 | 六方 |
| 368Po7 | - | 38.72 | 0.07 | - | - | - | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.11 | 59.98 | 0.98 | 100.02 | 46.95 | 类型 I 单斜 |
| 368Po8 | - | 38.95 | - | - | 0.05 | 0.04 | - | 0.02 | 0.07 | - | - | 0.15 | 60.72 | - | 100 | 47.11 | 六方 |
| 368Po9 | - | 38.99 | - | - | - | 0.01 | 0.05 | - | - | 0.02 | - | 0.13 | 60.8 | - | 100 | 47.12 | 六方 |
| 368Po10 | - | 51.99 | 0.05 | - | 0.04 | - | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | - | 0.12 | 47.62 | 0.09 | 99.99 | 34.36 | 单斜 |
| 368Po11 | - | 38.59 | - | - | - | - | 0.07 | 0.01 | - | - | - | 0.17 | 60.56 | 0.61 | 100.01 | 47.28 | 六方 |
| 368Po12 | 0.01 | 51.72 | - | - | - | - | - | 0.02 | 0.06 | 0.03 | - | 0.14 | 48.02 | - | 100 | 34.66 | 单斜 |
| 187Po1 | - | 39.23 | 0.07 | - | - | - | 0.02 | 0.02 | - | - | 0.01 | 0.29 | 60.34 | - | 99.98 | 46.78 | 单斜 |
| 187Po2 | 0.01 | 52.55 | - | - | 0.03 | - | - | - | - | 0.02 | - | 0.13 | 47.26 | - | 100 | 33.95 | 单斜 |
| 187Po3 | - | 52.57 | - | - | - | - | - | - | - | 0.02 | - | 0.09 | 46.76 | 0.56 | 100 | 33.70 | 单斜 |
| 187Po4 | 0.01 | 53 | - | - | - | - | - | 0.01 | 0.09 | - | 0.01 | 0.1 | 46.78 | - | 100 | 33.53 | 单斜 |
| 187Po5 | - | 52.51 | - | - | - | - | - | 0.03 | - | 0.15 | - | 0.11 | 47.19 | - | 99.99 | 33.93 | 单斜 |
| 187Po6 | - | 51.63 | - | - | - | - | - | 0.02 | 0.02 | 0.02 | - | 0.05 | 48.28 | - | 100.02 | 34.83 | 单斜 |
| 187Po7 | - | 38.76 | - | - | - | - | - | - | 0.01 | 0.04 | 0.06 | 0.18 | 60.96 | - | 100.01 | 47.33 | 类型 II 六方 单斜 |
| 187Po8 | - | 39.34 | - | - | 0.03 | - | - | - | - | - | 0.07 | 0.16 | 60.39 | - | 99.99 | 46.73 | 单斜 |
| 187Po9 | 0.01 | 52.61 | - | - | - | - | - | - | 0.02 | - | 0.01 | 0.1 | 47.24 | - | 99.99 | 33.91 | 单斜 |
| 187Po10 | - | 38.46 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | - | - | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.25 | 60.18 | 0.99 | 100.02 | 47.21 | 六方 |
| 187Po11 | 0.02 | 39.09 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | - | 0.01 | 0.05 | - | 0.05 | 0.21 | 60.44 | - | 100.02 | 46.91 | 单斜 |
| 187Po12 | 0.02 | 51.75 | - | - | - | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.14 | - | 0.07 | 47.92 | - | 100 | 34.60 | 单斜 |
| 187Po13 | - | 38.6 | 0.07 | - | - | 0.03 | - | 0.04 | - | - | - | 0.23 | 60.38 | 0.66 | 100.01 | 47.20 | 六方 |
| 602Po1 | - | 39.23 | - | - | - | - | - | 0.04 | 0.01 | - | 0.01 | 0.13 | 60.58 | - | 100 | 46.88 | 单斜 |
| 602Po2 | - | 38.61 | - | - | - | 0.09 | - | - | 0.02 | - | - | 0.11 | 60.53 | 0.64 | 100 | 47.25 | 六方 |
| 602Po3 | - | 38.78 | - | - | 0.02 | 0.03 | 0.01 | - | - | - | 0.01 | 0.1 | 61.06 | - | 100.01 | 47.36 | 六方 |
| 602Po4 | 0.02 | 38.54 | - | 0.07 | - | 0.01 | 0.07 | 0.02 | - | 0.05 | 0.02 | 0.11 | 60.75 | 0.33 | 99.99 | 47.39 | 六方 |
| 602Po5 | 0.01 | 39.02 | 0.11 | - | 0.04 | 0.01 | 0.03 | - | 0.06 | 0.02 | 0.03 | 0.16 | 60.52 | - | 100.01 | 46.99 | 单斜 |
| 602Po6 | - | 39.02 | - | - | - | 0.02 | - | - | 0.03 | 0.02 | - | 0.1 | 60.82 | - | 100.01 | 47.11 | 六方 六方 六方 六方 六方 六方 |
| 602Po7 | - | 38.9 | - | - | - | - | 0.02 | - | - | 0.03 | 0.01 | 0.12 | 60.93 | - | 100.01 | 47.23 | 六方 |
| 602Po8 | 0.04 | 38.65 | 0.06 | - | 0.02 | - | 0.02 | - | 0.07 | - | - | 0.16 | 60.98 | - | 100 | 47.41 | 六方 |
| 602Po9 | - | 38.86 | - | - | - | 0.01 | - | - | - | - | - | 0.09 | 61.05 | - | 100.01 | 47.31 | 六方 |
| 602Po10 | 0.01 | 38.45 | - | - | 0.03 | - | - | 0.01 | - | - | - | 0.13 | 60.33 | 1.04 | 100 | 47.27 | 六方 |
| 602Po11 | - | 38.83 | - | 0.05 | - | - | - | 0.01 | - | 0.01 | - | 0.1 | 61 | - | 100 | 47.30 | 六方 |
| 602Po12 | - | 38.75 | - | - | 0.07 | - | 0.01 | - | - | - | - | 0.12 | 60.11 | 0.93 | 99.99 | 46.99 | 单斜 |

注：“-”指低于检测限；磁黄铁矿分子式为 Fe_{1-x}S , 据 Desborough 等 (1965) 换算, 设电子探针得到的 $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{S})$ 的为 a 和 b , 即 $1-x=32a/56b$, 计算得 $n(\text{Fe})=32a/(32a+56b) \times 100\%$ 。

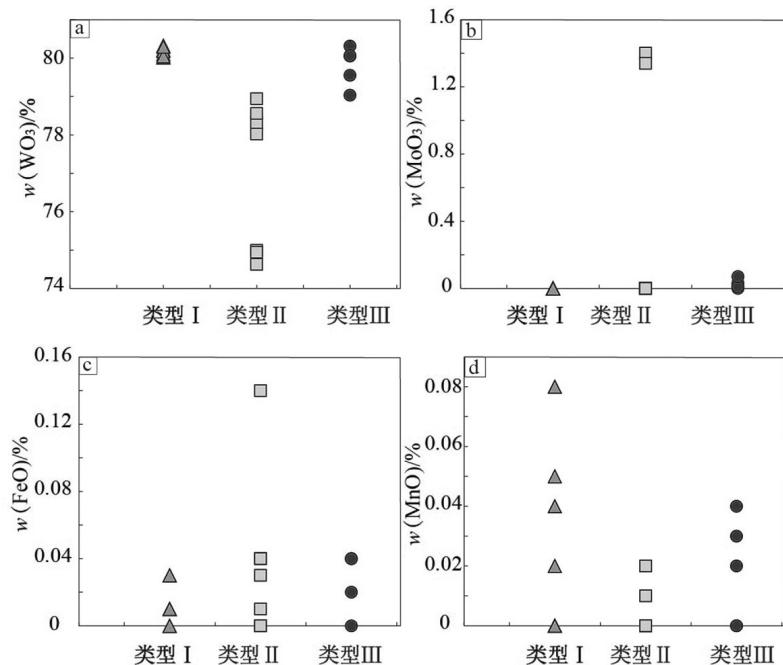


图4 高家榜矿床3类矿石中白钨矿元素含量分布图

Fig. 4 Major elements distribution of scheelite grains from three types of ores in the Gaojiabang deposit

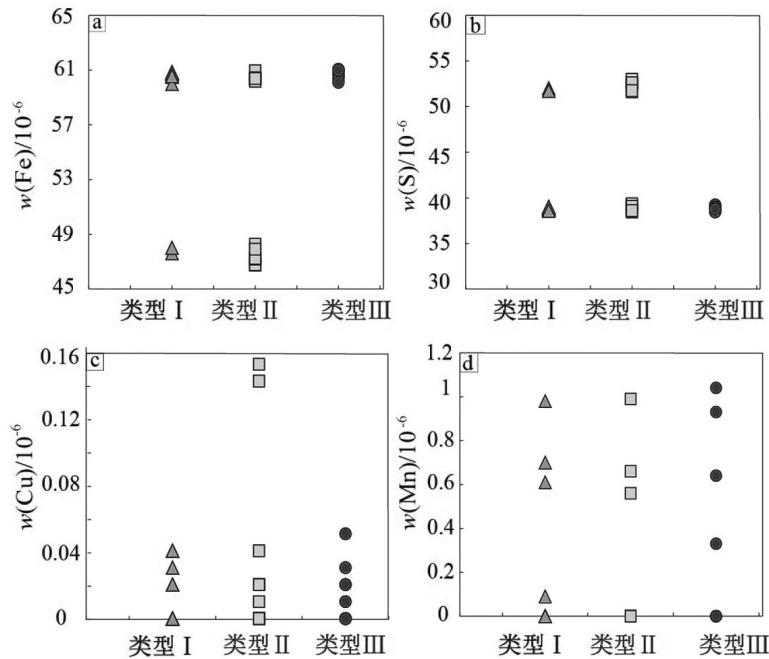


图5 高家榜矿床3类矿石中磁黄铁矿元素含量分布图

Fig. 5 Elements content distribution of pyrrhotite in three types of ore in Gaojiabang deposit

液成矿系统。

白钨矿钼含量可以用来指示其形成理化条件，在矽卡岩化过程中，白钨矿的钼含量与氧逸度呈正相关(Hsu et al., 1973; Linnen et al., 1990)。Song 等

(2014)通过对白钨矿中稀土元素 δEu 异常的研究，也显示Mo在氧化条件下易于进入白钨矿，在还原条件下Mo会以辉钼矿的形式析出。李轶群等(1991)将 $w(\text{MoO}_3) < 13.53\%$ 的白钨矿划为贫钼白钨

表3 江南钨矿带代表性钨多金属矿床成矿特征一览表

| 矿床 类型 | 矿床 名称 | 大地构造 造位置 | 规模 | 白钨矿 $w(MnO_3)$ | 磁黄铁矿 $w(FeO)$ | 赋矿围岩 | 成矿岩体 $w(SiO_2)$ | 成矿岩浆岩 $w(Fe_2O_3)/w(FeO)$ | 矿化矿物 | | 蚀变矿物 | 资料来源 |
|-----------------------|-----------------------------|---|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------------|---------------|--|---|---|
| | | | | | | | | | 高家榜 W-Mo | 江南过 过渡带 | | |
| 朱溪 W-Cu | 塔前凹 | >240万t WO ₃ 60万t Cu | 0.06%~ 0.71% | - | - | 石炭系黄龙 组和船山组 白云岩、灰岩 | 二云母花岗岩 岗斑岩 | 70.15%~ 76.75% | 0.01~0.5(<1) | 白钨矿、黄铜矿、磁铁矿、 内锌矿、方铅矿等 | 石英、萤石、方解石、石榴 子石、透辉石、符山石、 硅灰石、透闪石、金云母、 蛇纹石、绿泥石等 | 李岩等, 2020; 陈国华等, 2015; 刘善宝等, 2017; Song et al., 2019 |
| 大湖塘 贫钼 白钨 矿床 | 九岭隆 W 阳储岭 W | 107万t WO ₃ 40.34万t Cu 2.8万t Mo | 0.01%~ 0.06% | - | - | 前震旦系双 桥山群浅变 质岩 | 似砾状花岗岩 内长岩 | 71.62%~ 74.60% | 0.95~1.25 | 白钨矿、黑钨矿、黄铜矿、 辉钼矿等 | 以石英和长石为主, 发育 少量白云母、萤石及 电气石等富F矿物 | 彭俊俊等, 2015; Song et al., 2019; 蒋华等, 2018 |
| 百丈岩 W-Mo | 江南过 起带 | 1.35万t WO ₃ 2.38万t Mo | 0.03%~ 0.92% | - | - | 新元古代双 桥山群粉 砂岩 | 二长花岗 斑岩 | 67.38%~ 70.04% | - | 白钨矿和辉钼矿, 次为黄铁 矿、磁黄铁矿, 少量黑钨矿、 锡石、辉铋矿、黄铜矿、 方铅矿、闪锌矿等 | 钾长石、绿泥石、石英、 白云母、角闪石、黑云母、 电气石等富F矿物 | Mao et al., 2017; 曾庆权等, 2019 |
| 上金山 W-Mo(Ag) | 江南隆 起带 | 56374t WO ₃ 10641t Mo | 0.1%~ 5.6% | 1.08%~ 5.18% | - | 震旦系蓝田 组灰岩 | 百丈岩细 粒花岗斑 岩 | 76.57%~ 76.78% | - | 磁黄铁矿、辉钼矿、黄铁矿、 磁黄铁矿、黄铜矿 | 透辉石、石榴子石、 符山石、角闪石、阳起石、 绿泥石、绿泥石、钠长石、 石英、方解石 | 秦燕等, 2010; 陈芳等, 2013 |
| 桂林郊 富钼 | 江南过 渡带 | 4.4万t WO ₃ 15万t Mo | 5.75%~ 均45.78%) | 71.0% (平 均45.78%) | - | 新元古代休 宁组含锰 质灰岩 | 上金山花 岗岩 | 67.18%~ 74.02% | 1.10~1.11 | 白钨矿、辉钼矿、自然银、辉 矿、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜 矿、方铅矿、闪锌矿、褐铁矿、 辉钼矿、闪锌矿、方铅矿、 黄铜矿等 | 石榴石、透辉石、石榴子石、 绿泥石、绢云母、 透闪石、方解石 | 唐科远等, 2014 |
| 白钨 矿床 | 道遥 W-Mo(Cu/ Pb/Zn/Ag) | 5万t WO ₃ 6700t Cu 360t Mo 1万t Pb和Zn | 0.47%~ 20.45% | 59.28%~ 60.04% | 新元古代蓝 田组白云质 灰岩 | 桂林尧山 奥陶系仑山 组白云质 灰岩 | 桂林尧山 长花岗斑 岩 | 75.85%~ 76.82% | 1.51~1.96(>1) | 白钨矿、磁铁矿、黄铁矿、 黄铜矿等 | 透辉石、石榴子石、 硅灰石、硅镁石、绿帘石、 绿泥石、蛇纹石等 | 丁宁, 2012; 陈雪峰等, 2017 |

矿, $w(\text{MoO}_3) > 13.53\%$ 的白钨矿划为富钼白钨矿。本次研究显示, 高家榜矿床中白钨矿的 $w(\text{MoO}_3)$ 在 0~1.4% 之间, 远小于 13.53%, 表明该矿床属于贫钼白钨矿矿床。且进一步分析显示, 3 类矿石中白钨矿的 $w(\text{MoO}_3)$ 呈类型 II > 类型 III > 类型 I 特点。指示高家榜钨矿床的矿石从类型 II → 类型 III → 类型 I, 形成白钨矿的成矿流体氧逸度降低。

在矽卡岩矿床中, 磁黄铁矿为早期石英-硫化物阶段产物, 形成于较高的温度和低氧逸度环境(祝向平等, 2008; 冷成彪, 2017; 吴胜华等, 2020)。Carpenter 等(1964)指出磁黄铁矿的晶型与其成分之间存在如下对应关系: 六方磁黄铁矿(hpo)的铁原子百分数 $n(\text{Fe}) = 47.8\% \sim 47.0\%$, 单斜磁黄铁矿(mpo) $n(\text{Fe})$ 为 47.0%~46.5%。对高家榜矿床磁黄铁矿电子探针数据(表 2)计算显示, 类型 I 和类型 III 矿石中磁黄铁矿总体为六方磁黄铁矿, 而类型 II 矿石中磁黄铁矿总体为单斜磁黄铁矿。磁黄铁矿的晶型与生成温度有关(周喜文等, 2001), 在 Fe-S 体系中, mpo 稳定存在的温度上限为 254°C (Arnold, 1962), 高温形成的 hpo 在缓慢冷却过程中会首先出溶黄铁矿, 继续降温就可能出溶 mpo, 但是若体系突然冷却, 生成的磁黄铁矿将全部为 hpo (Yund et al., 1970; Gu et al., 1996; 周喜文等, 2001; 丁奎首等, 2007; 郭维民等, 2010)。随着 mpo 的出溶, 体系中铁含量减少, S 逸度增高, 生成矿物将由单斜磁黄铁矿转变为黄铁矿。Vaughan 等(1970)也指出, 当流体氧逸度上升时, 生成磁黄铁矿由 hpo 向 mpo 转变(顾连兴等, 2001; 黄超文, 2011)。高家榜矿床类型 I 和 III 矿石中磁黄铁矿总体为 hpo, 指示斑岩和角岩中磁黄铁矿的形成温度大于 254°C, 且流体发生快速冷凝作用。类型 II 矿石中磁黄铁矿总体以 mpo 为主, 指示了形成矽卡岩矿石中磁黄铁矿的成矿流体经历了缓慢冷却、且氧逸度升高的演化过程。

综上, 高家榜矿床形成于还原性成矿环境; 形成白钨矿的矽卡岩阶段, 成矿流体从类型 II → 类型 III → 类型 I, 氧逸度降低。形成磁黄铁矿的早期石英-硫化物阶段, 类型 II 的流体成矿降温速率缓慢, 形成矿石类型 I 和 III 的成矿流体发生快速冷凝作用。

4.3 区域成矿对比

江南钨矿带夹于长江中下游成矿带和赣-杭成矿带之间, 区域内已勘探发现了朱溪、桂林郑、逍遙、

大湖塘、高家榜、百丈岩、阳储岭、上金山等多个大型钨-多金属矿床。这些矿床中白钨矿或磁黄铁矿对比结果如表 3 所示。

根据白钨矿的 $w(\text{Mo})$ 特征(李轶群等, 1991), 可将江南钨矿带主要钨矿床划分为贫钼白钨矿矿床($w(\text{MoO}_3) < 13.53\%$, 包括高家榜、朱溪、大湖塘、阳储岭、百丈岩、上金山等)和富钼白钨矿矿床($w(\text{MoO}_3) > 13.53\%$, 包括桂林郑、逍遙等)2类。其中, 成矿元素对比显示, 富钼白钨矿床中伴生的 Mo 储量所占比例(Mo/WO_3)显著大于贫钼白钨矿矿床。根据白钨矿中 $w(\text{Mo})$, 富钼白钨矿床和贫钼白钨矿矿床分别形成于氧化和还原的成矿系统, 前者大量发育磁铁矿, 磁黄铁矿相对较少, 后者大量发育磁黄铁矿, 磁铁矿相对较少。统计数据显示(表 3)显示逍遙钨矿床的磁黄铁矿中 $w(\text{Fe}) = 59.28\% \sim 60.04\%$ (平均 59.09%), 换算得到 $n(\text{Fe}) = 45.41\% \sim 46.2\%$, 全部为单斜相(本课题组待发表数据), 也指示该磁黄铁矿形成于氧逸度较高的环境中(Vaughan et al., 1970)。此外, 成矿元素组合显示, 富钼白钨矿矿床往往易于伴生 Cu、Pb、Zn、Ag 等矿化。综上, 高家榜矿床为贫钼白钨矿矿床, 形成于相对还原的岩浆-热液系统。

5 结 论

(1) 高家榜白钨矿和磁黄铁矿空间产出特征, 从岩体向外划分为: 花岗闪长斑岩中细脉浸染状白钨矿矿石(类型 I)、矽卡岩中浸染状白钨矿矿石(类型 II)、角岩中脉状白钨矿矿石(类型 III)3类, 且白钨矿的钼含量具有类型 II > 类型 III > 类型 I 的分布规律。

(2) 高家榜矿床形成白钨矿的成矿流体从类型 II → 类型 III → 类型 I, 氧逸度降低。形成磁黄铁矿的早期石英-硫化物阶段, 矿石类型 II 的成矿流体降温速率缓慢, 矿石类型 I 和 III 的成矿流体发生快速冷凝作用。

(3) 高家榜矿床为贫钼白钨矿矿床, 形成于还原的岩浆-热液系统。

致 谢 本文野外过程中得到了华东冶金地质勘查局 812 地质队的大力帮助, 实验工作得到了合肥工业大学陈彤老师、王娟博士的帮助, 文章修改过程中得到了东华理工大学冷成彪教授和中国地质大

学(北京)舒启海副教授建设性意见,在此表示诚挚的谢意。

References

- Arnold R G. 1962. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325°C to 743°C[J]. *Econ. Geol.*, 57 (1): 72-90.
- Ballard J R, Palin M J and Campbell I H. 2002. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(3): 347-364.
- Borisov A A and Shapkin A I. 1990. A new empirical equation rating Fe³⁺/Fe²⁺ in magmas to their composition, oxygen fugacity and temperature[J]. *Geochemistry International*, 27(1): 111-116.
- Candela P A and Bouton S L. 1990. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite[J]. *Econ. Geol.*, 85(3):633-640.
- Candela P A. 1992. Controls on ore metal ratios in granite-related ore systems: An experimental and computational approach[J]. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society*, 83 (1-2):317-326.
- Carpenter R H and Desborough G A. 1964. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite[J]. *American Mineralogist*, 49 (9-10): 1350-1365.
- Chang Z S, Shu Q H and Lawrence D M. 2019. Skarn deposits of China[J]. Society of Economic Geologists, Inc. SEG Special Publications, 22:189-234.
- Che X D, Linnen R L, Wang R C, Aseri A and Thibault Y. 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106:84-98.
- Chen F, Du J G and Xu W. 2013. Ore-forming setting and metallogenetic model of the Baizhangyan tungsten-molybdenum deposit in Qingyang, Anhui Province[J]. *Geological Review*, 59(3): 437-445 (in Chinese with English abstract).
- Chen G H, Shu L S, Shu L M, Zhang C and Ouyang Y P. 2015. Geological characteristics and mineralization setting of the Zhuxi tungsten (copper) polymetallic deposit in the Eastern Jiangnan Orogen[J]. *Science China: Earth Sciences*, 45(12): 1799-1818(in Chinese with English abstract).
- Chen X F, Wang Y G, Sun W D and Yang X Y. 2013. Zircon U-Pb chronology, geochemistry and genesis of the Zhuxiling granite in Ningguo, southern Anhui[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(11): 1662-1678(in Chinese with English abstract).
- Chen X F, Zhou T F, Zhang D Y, Xiong Z Y, Lü Q L, Yuan F, Ren Z and Fan Y. 2017. Geochronology, geochemistry and geological characteristics of the granite porphyry beneath Guilinzheng Mo deposit, Chizhou, southern Anhui[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33 (10): 3200-3216(in Chinese with English abstract).
- Desborough G A and Carpenter R H. 1965. Phase relations of pyrrhotite[J]. *Econ. Geol.*, 60:1431-1450.
- Ding K S, Qin K Z, Xu Y X, Sun H, Xu X W, Tang D M, Mao Q and Ma Y G. 2007. Typomorphic characteristics and ore-forming significance of pyrrhotite in the major Cu-Ni deposits, East Tianshan, Xinjiang[J]. *Mineral Deposits*, 26(1): 109-119(in Chinese with English abstract).
- Ding N, Du J G and Xu W. 2012. Metallogenetic model of Huangshaling Pb Zn Mo deposit in Chizhou City, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, (Supp.):7-8(in Chinese with English abstract).
- Du Y D, Liu J J, Yu X Q, Zhou X, Yang H M, Yang L B and Huang Y H. 2013. The sources of metallogenetic materials and mineralization of the Xiaoyao W-polymetallic deposit in Anhui Province: Evidence from carbon, sulfur and lead isotopes[J]. *Geology in China*, 40(2): 566-579(in Chinese with English abstract).
- Fan Y. 2015. Study on tungsten-molybdenum mineralization in Qingyang area, Anhui Province(Dissertation for Master Degree) [D]. Supervisor: Zhou T F. Hefei: Hefei University of Technology. 125p(in Chinese with English abstract)
- Fu Z Y, Xu X C, He J, Bai R Y, Du J G and Xie Q Q. 2019. The magmatic origin and evolution of granodioritic rocks and their constraints on mineralization in Gaojiabang W-Mo deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3677-3702(in Chinese with English abstract).
- Gu L X and Vokes F M. 1996. Intergrowth of hexagonal and monoclinic pyrrhotites in some sulphide ores from Norway[J]. *Mineralogical Magazine*, 60:304-316.
- Gu L X, Xiao X J, Ni P and Wu C Z. 2001. Metamorphism of sedimentary pyrrhotite and fluid effect in the Hongtoushan massive sulphide deposit, Liaoning Province[J]. *Geological Review*, 47(2): 188-193 (in Chinese with English abstract).
- Guo W M, Lu J J, Zhang R Q and Xu Z W. 2010. Ore textures and genetic significance of pyrrhotite from Dongguashan ore deposit in Tongling area, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 29(3): 405-414(in Chinese with English abstract).
- Huang C W. 2011. The typomorphic characteristics and their genetic implications of pyrrhotite in Saishitang copper deposit, Qinghai Province(Dissertation for Master Degree)[D]. Supervisor: Gu X P. Changsha: Central South University. 46p (in Chinese with English abstract).
- Hsu L C and Galli P E. 1973. Origin of the scheelite-powellite series of minerals[J]. *Econ. Geol.*, 68(5): 681-696.
- Jiang H, Zhang D Y, Zhou T F, Chen X F, Ye L X, Yu Z D and Xiang X K. 2018. Geochemical characteristics of biotite from igneous rocks in Dahutang tungsten ore district and its implications[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1147-1167(in Chinese with English abstract).
- Jiang Q S, Yu C Z and Huang W P. 2009. Geological features and ore-control factors of the Gaojiabang tungsten ore deposit, Qingyang

- County, Anhui Province[J]. *Geology of Anhui*, 19(4): 251-254(in Chinese with English abstract).
- Leng C B. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICPMS trace elements of pyrite and pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6):162-175(in Chinese with English abstract).
- Linnen R L and Williams J. 1990. Evolution of aqueous-carbonic fluids during contact metamorphism, wall-rock alteration and molybdenite deposition at Trout Lake, British Columbia[J]. *Econ. Geol.*, 85 (8): 1840-1856.
- Li Y, Pan X F, Ouyang YP, Rao J F, Zhao M and Zhang T F. 2020. Characteristics of fluid inclusions and hydrogen-oxygen isotopes in the Zhuxi W-Cu polymetallic deposit, Jiangxi Province[J]. *Geology and Exploration*, 56(2): 315-327(in Chinese with English abstract).
- Li Y Q and Yan X Z. 1991. Mineralogy of Nanling tungsten deposit, China[M]. Beijing: China University of Geosciences Press. 1-455 (in Chinese).
- Liu S B, Liu Z Q, Wang C H, Wang D H, Zhao Z and Hu Z H. 2017. Geochemical characteristics of REEs and trace elements and Sm-Nd dating of scheelite from the Zhuxi giant tungsten deposit in northeast Jiangxi[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 17-30(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Xiong B K, Liu J, Pirajno F, Cheng Y B, Ye H S, Song S W and Dai P. 2017. Molybdenite Re/Os dating, zircon U-Pb age and geochemistry of granitoids in the Yangchuling porphyry W-Mo deposit (Jiangnan tungsten ore belt), China: Implications for petrogenesis, mineralization and geodynamic setting[J]. *Lithos*, 286-287: 35-52.
- Mao Z H, Liu J J, Mao J W, Deng J, Zhang F, Meng X Y, Xiong B K, Xiang X K and Luo X H. 2015. Geochronology and geochemistry of granitoids related to the giant Dahutang tungsten deposit, Middle Yangtze River region, China: Implications for petrogenesis, geodynamic setting, and mineralization[J]. *Gondwana Research*, 28 (2): 816-836.
- Nie L Q, Zhou T F, Wang F Y, Zhang D Y, Chen X F, Xiao Q L, Li X X and Wei O X. 2018. Scheelite trace element compositions from Anhui Dongyuan porphyry deposit: Implications for tungsten mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1237-1248(in Chinese with English abstract).
- Peng N J and Jiang S Y. 2015. Fluid inclusion characteristics and fluid evolution of the Dahutang superlarge tungsten deposit in northern Jiangxi Province[J]. *Acta mineralogica Sinica*, 35 (Supp.): 611(in Chinese with English abstract).
- Qin Y, Wang D H, Li Y H, Wang K Y, Wu L B and Mei Y P. 2010. Rock-forming and ore-forming ages of the Baizhangyan tungsten-molybdenum ore deposit in Qingyang, Anhui Province and their geological significance[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2):170-177 (in Chinese with English abstract).
- Shu Q H and Lai Y. 2017. Fluid inclusion and oxygen isotope constraints on the origin and hydrothermal evolution of the Haisugou porphyry Mo deposit in the northern Xilamulun district, NE China[J]. *Geofluid*, 4094582.
- Song G X, Qin K Z, Li G M and Chen L. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou area, Anhui Province, eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99 (2-3): 303-317.
- Song G X, Nigel J C, Li G M, Qin K Z, Cristiana L. Cioban, Yang Y H and Xu Y X. 2019. Scheelite geochemistry in porphyry-skarn W-Mo systems: A case study from the Gaojiabang deposit[J]. *East China. Ore Geology Reviews*, 169-1368: 1-17.
- Song S W, Mao J W, Xie G Q, Chen L, Santosh M, Chen G H, Rao J F and Ouyang Y P. 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[J]. *Mineral Deposita*, 54: 569-590.
- Tang K Y and Tang C. 2014. The geological characteristics and the prospecting marks of Shangjinshan tungsten-molybdenum-silver deposit in the south Anhui Province[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 29(2): 179-184 (in Chinese with English abstract).
- Vaughan D J and Ridout M S. 1970. Mossbauer study of pyrrhotite (Fe_7S_8) [J]. *Solid State Comm*, 8:2165-2167.
- Wood S and Samson I M. 2000. 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.*, 143-182.
- Wu S H, Wang X D and Xiong B K. 2020. Fluid inclusion studies of the Xianglushan skarn tungsten deposit, Jiangxi Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 178-188 (in Chinese with English abstract).
- Xiao X, Zhou T F, Yuan F, Fan Y, Zhang D Y, Liu D Z, Huang W P and Chen X F. 2017. The geochronology of the Qingyang Gaojiabang tungsten-molybdenum deposit and its geological significance, Anhui Province, East China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(3): 859-872(in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Mao J W, Li W, Zhu Q Q, Liu H B, Jia G H, Li Y H, Li J J and Zhang J. 2016. Different proportion of mantle-derived noble gases in the Cu-Fe and Fe skarn deposits: He-Ar isotopic constraint in the Edong district, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 72(Part1): 343-354.
- Xie G Q, Mao J W, Wang R T, Meng D M, Sun J, Dai J Z, Ren T, Li J B and Zhao H J. 2017. Origin of the Lengshuigou porphyry-skarn Cu deposit in the Zha-Shan district, South Qinling, Central China, and implications for differences between porphyry Cu and Mo deposits[J]. *Mineral Deposita*, 52:621-639.
- Xue H M, Dong S W and Ma F. 2010. Zircon U-Pb SHRIMP ages of sub-volcanic bodies related with porphyritic Fe-deposits in the Lu-

- zong and Ningwu basins, Middle and Lower Yangtze River Reaches, Central China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(9): 2653-2664(in Chinese with English abstract).
- Yao F L and Sun F Y. 2006. A course in mineral deposits[M]. Beijing: Geology Publishing House. 1-348(in Chinese with English abstract).
- Yu Z, Yuan X L and Wang F, L L. 2016. Material composition and their occurrence state of the Xiaoya tungsten deposit, Jixi County, Anhui Province[J]. *Geology of Anhui*, 26(3): 228-231(in Chinese with English abstract).
- Yund R A and Hall H T. 1970. Kinetics and mechanism of pyrite exsolution from pyrrhotite[J]. *Journal of Petrology*, 11: 381-404.
- Zeng Q Q, Hu Z H, Wang X G, Gong L X, Nie L M and Li Q. 2019. Geochronology of the Yangchuling tungsten-molybdenum deposit in Duchang County, Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 46(4): 841-849(in Chinese with English abstract).
- Zhang D Y, Zhou T F, Yuan F, Fan Y, Chen X F, White N C, Ding N and Jiang Q S. 2017. Petrogenesis and W-Mo fertility indicators of the Gaojiabang “satellite” granodiorite porphyry in southern Anhui Province, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 550-564.
- Zhang D Y, Wei O X, Chen X F, Ye L X, Ding N and Lü Q L. 2017. Study on the magmatism and mineralization in the Qingyang W-Mo orefield, northern Jiangnan terrane[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3659-3674(in Chinese with English abstract).
- Zhang P, Yuan X L, Zhang Q and Yang S. 2011. Ore components and their state of occurrence in the Gaojiabang tungsten-molybdenum deposit, Qingyang County, Anhui Province[J]. *Geology of Anhui*, 21(1): 35-39(in Chinese with English abstract).
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, Hu J B and Zhang H F. 2014. Redox state of the granitic rocks and formation of the scheelite skarn in the Xintianling deposit, Nanling Range, South China[J]. *Acta Geologica Sinica*(English Edition), 88(2): 64-65.
- Zhou X W and Li X Z. 2001. Typomorphic characteristics and metallogenetic significance of pyrrhotites in Laozuoshan gold deposit[J]. *World Geology*, 20(2): 133-141(in Chinese with English abstract).
- Zhu Q Q, Xie G Q and Han Y X. 2019. Characteristics of tungsten mineralization from the Tongshankou skarn-porphyry Cu(Mo) deposit in Daye, Hubei Province and its geological implications[J]. *Earth Science*, 44(2): 441-455 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X P, Wang M J, Yao P, Xu J S, Li J Z, Chen M H and Tang G L. 2008. Typomorphic characteristics of pyrrhotite as an ore-forming indicator of Heiniudong copper deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 562-568 (in Chinese with English abstract).
- 矿模式[J]. *地质论评*, 59(3): 437-445.
- 陈国华,舒良树,舒立曼,张诚,欧阳永棚. 2015. 江南东段朱溪钨(铜)多金属矿床的地质特征与成矿背景[J]. *中国科学:地球科学*, 45(12): 1799-1818.
- 陈雪霏,汪应庚,孙卫东,杨晓勇. 2013. 皖南宁国竹溪岭地区花岗岩锆石 U-Pb 年代学及地球化学及其成因研究[J]. *地质学报*, 87(11): 1662-1678.
- 陈雪锋,周涛发,张达玉,熊珍银,吕启良,袁峰,任志,范羽. 2017. 皖南池州桂林郑铜矿床成矿岩体的年代学和地球化学特征及其地质意义[J]. *岩石学报*, 33(10): 3200-3216.
- 丁奎首,秦克章,许英霞. 2007. 东天山主要铜镍矿床中磁黄铁矿的矿物标型特征及其成矿意义[J]. *矿床地质*, 26(1): 109-119.
- 丁宁,杜建国,许卫. 2012. 安徽省池州市黄山岭铅锌钼矿床成矿模式[J]. *矿床地质*, 31(S1): 7-8.
- 杜玉雕,刘家军,余心起,周翔,杨赫鸣,杨隆勃,黄永海. 2013. 安徽逍遥钨多金属矿床成矿物质来源与成矿: 碳、硫和铅同位素证据[J]. *中国地质*, 40(2): 566-579.
- 范羽. 2015. 安徽青阳地区钨钼成矿作用研究(硕士论文)[D]. 导师: 周涛发. 合肥: 合肥工业大学. 125 页.
- 傅仲阳,徐晓春,何俊,白茹玉,杜建国,谢巧勤. 2019. 安徽花岗闪长质侵入岩岩浆起源和演化及其对成矿能力的约束[J]. *岩石学报*, 35(12): 3677-3702.
- 顾连兴,肖新建,倪培,吴昌志. 2001. 辽宁红透山块状硫化物矿床中沉积磁黄铁矿的变质和流体作用[J]. *地质论评*, 47(2): 188-193.
- 郭维民,陆建军,章荣清,徐兆文. 2010. 安徽铜陵冬瓜山矿床中磁黄铁矿矿石结构特征及其成因意义[J]. *矿床地质*, 29(3): 405-414.
- 黄超文. 2011. 青海赛什塘铜矿磁黄铁矿的标型特征及其成因意义(硕士论文)[D]. 导师: 谷湘平. 长沙: 中南大学. 46 页.
- 蒋华,张达玉,周涛发,陈雪锋,叶龙翔,余振东,项新葵. 2018. 大湖塘钨矿区岩浆岩黑云母的成分特征及其成矿指示意义[J]. *矿床地质*, 37(6): 1147-1167.
- 蒋其胜,余传舟,黄伟平. 2009. 安徽省青阳县高家榜钨矿床地质特征及控矿因素[J]. *安徽地质*, 19(4): 251-254.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. *地学前缘*, 24(6): 162-175.
- 李岩,潘小菲,欧阳永棚,饶剑峰,赵苗,张天福. 2020. 江西省朱溪钨(铜)多金属矿床流体包裹体及 H-O 同位素特征[J]. *地质与勘探*, 56(2): 315-326.
- 李轶群,颜晓锺. 1991. 中国南岭钨矿床矿物学[M]. 北京: 中国地质大学出版社. 1-455.
- 刘善宝,刘战庆,王成辉,王登红,赵正,胡正华. 2017. 赣东北朱溪超大型钨矿床中白钨矿的稀土、微量元素地球化学特征及其 Sm-Nd 定年[J]. *地学前缘*, 24(5): 17-30.
- 聂利青,周涛发,汪方跃,张达玉,陈雪锋,肖庆玲,李旋旋,位欧详. 2018. 安徽省东源斑岩型钨矿床白钨矿原位微量元素特征及其指示意义[J]. *矿床地质*, 37(6): 1237-1248.
- 彭宁俊,蒋少涌. 2015. 赣北大湖塘超大型钨矿床流体包裹体特征及流体演化[J]. *矿物学报*, 35(S1), 611.
- 秦燕,王登红,李延河,王克友,吴礼彬,梅玉萍. 2010. 安徽青阳百丈

附中文参考文献

陈芳,杜建国,许卫. 2013. 安徽青阳百丈岩钨钼矿床成矿背景与成

- 岩钨钼矿床成岩成矿年龄测定及地质意义[J]. 地学前缘, 17(2): 170-177.
- 唐科远, 汤诚. 2014. 皖南上金山钨钼银矿床地质特征及找矿标志[J]. 地质找矿论丛, 29(2): 179-184.
- 吴胜华, 孙冬阳, 李军. 2020. 柿竹园和香炉山钨多金属矿床中硫化物微量元素特征: 来自原位 LA-ICP-MS 分析[J]. 岩石学报, 36(1): 245-56.
- 肖鑫, 周涛发, 袁峰, 范羽, 张达玉, 刘东周, 黄伟平, 陈雪锋. 2017. 安徽青阳高家塝钨-多金属矿床成岩成矿时代及其地质意义[J]. 岩石学报, 33(3): 859-872.
- 薛怀民, 董树文, 马芳. 2010. 长江中下游地区庐(江)-机(阳)和宁(南京)-芜(湖)盆地内与成矿有关潜火山岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄[J]. 岩石学报, 26(9): 2653-2664.
- 姚凤良, 孙丰月. 2006. 矿床学教程[M]. 北京: 地质出版社. 1-348.
- 遇祯, 袁晓玲, 王枫, 李磊. 2016. 安徽省绩溪县逍遥钨矿床物质组成及其赋存状态[J]. 安徽地质, 26(3): 228-231.
- 曾庆权, 胡正华, 王先广, 龚良信, 聂龙敏, 李倩. 2019. 江西省都昌县阳储岭钨钼矿年代学研究[J]. 中国地质, 46(4): 841-849.
- 张达玉, 位鸥祥, 陈雪锋, 叶龙翔, 丁宁, 吕启良. 2017. 江南古陆北缘青阳钨钼矿集区成岩成矿作用研究[J]. 岩石学报, 33(11): 3659-3674.
- 张鹏, 袁晓玲, 张青, 阳珊. 2011. 安徽省青阳县高家塝钨、钼矿床矿石物质组成及其赋存状态[J]. 安徽地质, 21(1): 35-39.
- 周喜文, 李宪洲. 2001. 老柞山金矿磁黄铁矿的标型特征及其矿化指示意义[J]. 世界地质, 20(2): 133-141.
- 朱乔乔, 谢桂青, 韩颖霄. 2019. 湖北大冶铜山口铜(钼)矿床中钨矿化特征及其地质意义[J]. 地球科学, 44(2): 441-455.
- 祝向平, 汪名杰, 姚鹏, 徐金沙, 李建忠, 陈敏华, 唐高林. 2008. 四川黑牛洞铜矿床磁黄铁矿的标型特征及成矿指示意义[J]. 岩石学报, 24(3): 562-568.