

文章编号: 0258-7106 (2023) 06-1139-20

Doi: 10.16111/j.0258-7106.2023.06.004

江西武山铜矿区新发现钨矿(化)体特征和其成因 ——来自矿相学、白钨矿原位 U-Pb 年代学和元素地球化学的 约束^{*}

高任^{1,2}, 谢桂青^{1,3**}, 冯道水², 纪云昊¹, 钟浩², 张磊²

(1 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2 江西省地质局第二地质大队, 江西 九江 332000;

3 中国地质大学(北京) 战略性金属矿产找矿理论与技术自然资源部重点实验室, 北京 100083)

摘要 钨和铜有明显不同的地球化学性质, 但钨、铜在矿床中可以共伴生, 原因还不清楚。长江中下游成矿带发育典型的斑岩-矽卡岩-层状铜(钨)多金属成矿系统, 其中层状铜(钨)矿体成矿时代数据相对较少。作者以该带九瑞矿集区武山铜矿区新发现的钨矿(化)体为研究对象, 开展了矿相学、白钨矿原位 U-Pb 年代学和元素地球化学的研究。研究发现, 武山矿床具有层状、矽卡岩型、斑岩型 3 类铜矿体均有白钨矿矿化, 矿床整体由浅至深存在 Cu→Cu-W 的分带规律。3 类矿石中的白钨矿产状类似, 充填在粗粒黄铁矿晶体间隙, 或呈浸染状分布, 被黄铜矿、闪锌矿等交代, 产于退化蚀变阶段; 其中斑岩中还存在少量晚世代白钨矿, 与石英、黄铁矿共生, 形成细脉并穿切花岗闪长斑岩, 为石英-硫化物阶段产物。通过对退化蚀变阶段白钨矿进行测年和地球化学研究, 作者获得了层状矿体含钨黄铜矿矿石中的白钨矿原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素年龄为 (140.6±1.5) Ma, 代表层状铜钨矿体成矿时代, 在误差范围内与前人获得的斑岩、矽卡岩型矿体的成矿时代基本一致。层状矿体中白钨矿的稀土元素特征和 Sr/Mo 值符合岩浆热液矿床特征, 相比矽卡岩型、花岗岩型白钨矿, 层状矿体中白钨矿具有明显较低 Mo 含量, 反映了形成于相对低氧逸度条件; 另外, 层状矿体中白钨矿具有正 Eu 异常和与围岩相近的高 Y/Ho 值的特征, 推测其是流体充分交代了含碳围岩地层导致流体性质的明显改变, 并且有利于白钨矿和黄铁矿的沉淀, 可从深部黄龙组层间部位形成钨品位更富的黄铁矿矿石得到佐证。文章从白钨矿角度证实层状矿体是斑岩-矽卡岩成矿系统的重要组成部分, 提出在九瑞矿集区已知铜矿床的深部, 尤其是燕山期中酸性侵入岩与含碳质碳酸盐岩的接触带及黄龙组层位, 是寻找富钨矿体的新找矿方向。白钨矿的 U-Pb 同位素定年为长江中下游成矿带层状矿体的成矿时代提供了新的可靠依据。

关键词 白钨矿 U-Pb 年龄; 层状矿体; 武山矿床; 长江中下游成矿带

中图分类号:P618.67; P618.41

文献标志码:A

Characteristics and genesis of newly discovered W mineralization in Wushan Cu deposit, Jiangxi: Constraints from mineralogy, in-situ U-Pb chronology and element geochemistry of scheelite

GAO Ren^{1,2}, XIE GuiQing^{1,3}, FENG DaoShui², JI YunHao¹, ZHONG Hao² and ZHANG Lei²

(1 School of Earth Sciences and Resources Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2 No.2 Geological Team, Jiangxi Bureau of Geology, Jiujiang 332000, Jiangxi, China; 3 MNR Key Laboratory for Exploration Theory and Technology of Critical Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41925011)、江西省科学技术厅国家科技奖后备项目培育计划(编号:20203AEI91004)和江西省地质勘查基金项目(编号:202000022)联合资助

第一作者简介 高任,男,1990年生,高级工程师,硕士研究生,资源与环境专业。Email:gr_ren@163.com

** 通讯作者 谢桂青,男,1975年生,研究员,主要从事矿床模型与找矿预测的研究。Email: xieguiqing@cugb.edu.cn

收稿日期 2023-05-04; 改回日期 2023-08-23。赵海杰编辑。

Abstract

Although there are obvious differences in geochemical behavior for tungsten and copper in magmatic systems, it is able to find large-scale Cu- and W- mineralization in one ore deposits, and the reasons for this occurrence are still under-researched. There are representative porphyry-skarn-stratabound Cu(W) deposits in the Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt (MLYRMB), and the timing of formation of stratabound Cu(W) ore bodies is not yet precise. In this study, we present mineralogy, laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) U-Pb dating and element geochemistry of scheelite, which is newly found in the Wushan Cu-W deposit, located in the Jiurui ore area, a main component of the MLYRMB. Scheelite mineralization developed among stratabound, skarn and porphyry types copper orebodies. Zoning pattern from shallow to deep is mineralization of Cu transit to Cu-W. The scheelite minerals in the three types of ores are similar characterized by filling in the crystal gap of large pyrite grain or distributing in a disseminated form, replaced by chalcopyrite, sphalerite, and other minerals, and yielded in degenerate alteration stage. There is also a small amount of scheelite yielded in quartz sulfide stage in the granite-type ore, which coexists with quartz and pyrite to form fine veins and cut through granodiorite porphyry. In this timing and geochemistry study to the scheelite of degenerate alteration stage, scheelite grains form stratabound orebody yield U-Pb ages of (140.6 ± 1.5) Ma, representative the timing of Cu-W stratabound ore, and basically consistent with the age of porphyry and skarn-types copper polymetallic ore bodies obtained by predecessors within the error range. The REE patterns and Sr/Mo ratio of scheelite in the stratabound orebody are similar to magmatic hydrothermal tungsten deposits. Stratabound mineralized scheelite has obvious lower Mo content than skarn and granite-types, reflecting its more reduced forming environment, it also has positive Eu anomaly, and high Y/Ho ratio which is similar to wall rock. It is inferred that the magmatic fluid had been enough replaced by the carbonaceous wall rock stratum, leading to apparent changes in fluid properties, and being more conducive to the deposition of scheelite and pyrite, thus forming pyrite ore with higher W grade in the stratabound part of Huanglong Formation at the depth of the deposit. This study confirms that Cu-W stratabound orebody is an important part of porphyry-skarn metallogenic system. Proposing the generally zoning pattern of shallow copper and deep tungsten in the Jiurui ore area, can help to W exploration strategies which should focus on the deep part of known copper ore, especially the coupling of Yanshanian intermediate-acid intrusive rock and carbonaceous carbonate rock, and Carboniferous Huanglong Formation. The U-Pb isotope dating of scheelite provides a new and reliable evidence for the age of stratabound orebodies in the MLYRMB.

Keywords: scheelite U-Pb age, stratabound orebody, Wushan deposit, Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt (MLYRMB)

钨和铜具有不同的地球化学性质,成矿作用受许多因素控制,铜和钨在同一成矿带或成矿区和特定矿床中可以共伴生(华仁民等,2012)。近年来,长江中下游铜金铁成矿带发现多个大中型钨矿(化)床,如在庐枞矿集区发现了东顾山矽卡岩型钨多金属矿床(聂利青等,2016),鄂东南矿集区铜山口斑岩-矽卡岩铜(钼)矿床深部发现了厚大的钨矿体(朱乔乔等,2019)。这种铜、钨共伴生的现象在全球亦普遍存在,如加拿大CanTung含铜矽卡岩钨矿床(铜和钨品位分别为0.23% 和 1.6%) (Mathieson et al.,

1984)。研究表明成铜、成钨矿的岩浆演化过程不同,只有在高氧逸度条件下,铜等亲硫元素才能在幔源低程度岩浆分异过程中保留在残余熔体,最终分配进入流体而成矿(Candela, 1992; Jugo et al., 2005);而钨矿床的花岗质岩浆主要源于壳源,且岩浆分异程度较晚,有利于形成大型钨矿床(Newberry et al., 1986; Meinert, 1993)。长江中下游成矿带斑岩-矽卡岩铜矿的含矿岩浆主要来自氧化性幔源(蒋少涌等,2008; Li et al., 2013),近年来新发现的钨矿(化)体与铜矿化的成因联系还不清楚。

长江中下游成矿带九瑞和铜陵矿集区普遍发育层状铜多金属矿体,以武山、城门山、冬瓜山和新桥等4个大型矿床为代表(Li et al., 2017),近年取得了重要找矿突破,层状矿体占各矿床储量比例高达59%~99%。这种层状铜多金属矿体多产于特定的石炭系黄龙组(或船山组),且硫化物(黄铁矿为主)含量高,其矿床成因一直存在争议,是与早白垩世花岗岩有关的岩浆热液成矿(Pan et al., 1999; Mao et al., 2011),还是晚石炭世海底喷流沉积(SEDEX)与早白垩纪岩浆热液叠加成矿(Gu et al., 2007; 蒋少涌等, 2010)? 争议的关键点在于缺少必要的相对可靠的年代和矿物方面证据。近年来,通过对硫化物 Re-Os 年龄测试获得了高精度的数据,如新桥矿床层状矿体中胶状、粒状黄铁矿和矽卡岩矿体中黄铁矿 Re-Os 同位素年龄为(136.7 ± 4.6) Ma、(135.5 ± 4.0) Ma、(143 ± 16) Ma,暗示它们形成同一成矿事件(Li et al., 2017; 2018)。

武山矿床位于九瑞矿集区,是长江中下游具代表性的层状-矽卡岩-斑岩型铜多金属矿床,已查明 Cu 资源量为 255 万 t,伴生大型 Au 和 Ag 等(据赣西北大队内部资料)。矿体主要产于燕山期花岗闪长斑岩岩株与三叠系—石炭系碳酸盐岩地层接触带及石炭系层位,前人开展了矿床地质(黄恩邦等, 1990)和矿床地球化学(孟良义等, 1982; 王文斌等, 1994; 崔彬等, 2002; 孔凡斌等, 2012)的大量研究工作,获得与成矿有密切关系的花岗闪长斑岩中锆石 U-Pb 年龄为 148~142 Ma(Ding et al., 2006; Li et al., 2010; Yang et al., 2011; Wang et al., 2013; Yang et al., 2014),矽卡岩型矿体和斑岩型矿体中辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为(146.2 ± 2.6) Ma(李进文等, 2007),层状矿体缺乏相对可靠成矿时代的研究。近些年勘查发现,在该矿床深部普遍发育白钨矿化(李明骏, 2019),部分区段钨达到工业品位,WO₃资源量 5.6 万 t,特别指出在武山层状矿体深部发现的钨铜共生矿体,是长江中下游成矿带在层状矿体中发现的首例钨矿体。白钨矿的地球化学特征可为解决层状铜多金属矿体的成因类型争议提供关键证据,新建立的白钨矿 LA-ICP-MS 原位 U-Pb 定年方法还可为成矿时代提到的可靠制约(Li et al., 2023)。因此,本文选取武山铜(钨)矿床中新发现的钨矿(化)体为对象,开展矿床地质、矿物学和白钨矿微量元素、白钨矿原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素年龄等方面的研究,查明钨矿(化)体特征、白钨矿赋存状态和与铜矿化的共

生关系,厘定层状矿体的 W 成矿时代,讨论钨和铜矿化联系,探讨区域钨矿化分布规律。

1 区域地质背景和矿床地质特征

长江中下游成矿带位于下扬子板块北缘,华北板块南侧(图 1a),是中国重要的 Cu-Fe-Au 成矿带之一。区内金属矿床成矿作用主要与中生代大规模岩浆活动有关,赋矿地层主要为石炭系、二叠系、三叠系等碳酸盐岩,在与岩体接触带及周边形成一系列铜、铁、金、钼矿床(常印佛等, 1991; 翟裕生等, 1992; Mao et al., 2011)。近年来,新发现的多个大中型斑岩-矽卡岩型钨矿,赋矿地层为奥陶系、寒武系碳酸盐岩,成矿时代集中在 146~135 Ma、135~126 Ma 和 100 Ma 左右(周涛发等, 2019)。

九瑞矿集区位于长江中下游成矿带中段,扬子板块中的下扬子陆内坳陷带西段,南北分别被夹持于江南造山带与大别地块之间(图 1b)。受该区沿长江展布的 NWW 向隐伏基底断裂控制,区内发育了一系列与之平行的断裂,以及从北西至南东依次分布的邓家山、东雷湾、武山、丁家山和城门山等岩株(杨明桂等, 2004; 图 1a)。该区出露地层由奥陶系—早三叠统组成,缺失早中泥盆世和晚石炭世沉积,其中,石炭系—三叠系岩性以碳酸盐岩为主,是区内最为重要的赋矿围岩,而上泥盆统岩性主要为石英砂岩,是区内多数矿床的矿体底板。侵入岩广泛出露,但面积较小(小于 1 km²),除沿上述 NWW 向展布的岩株外,其他大部分则呈岩脉或岩墙沿层间贯入式分布,与组成复式褶皱的地层走向方向一致。岩性以花岗闪长斑岩为主,还存在石英闪长玢岩、石英斑岩和基性岩脉,成岩年龄集中在 150~138 Ma 之间(徐耀明等, 2013; 贾丽琼等, 2015; 王先广等, 2019),与区内铜多金属矿床成矿年代一致(谢桂青等, 2006; 贾丽琼等, 2015)。区内与 Cu-W 矿成矿有关的岩体主要岩性为花岗闪长斑岩,在断裂构造或褶皱核部呈岩株状(如武山、东雷湾岩体)或小型岩墙状(通江岭岩体)侵位,与石炭系—三叠系碳酸盐岩接触带形成了武山大型铜(钨)矿床、东雷湾小型铜钨矿床、通江岭中型铜(钨)矿床(图 1a)。

武山铜(钨)矿床处于 NWW 向基底断裂与 NEE 向宋家湾至武山构造-岩浆岩-矿床亚带交汇部位。矿区地层为志留系—中三叠统(图 2a),属于宋家湾-武山向斜北翼,地层倾向南南东,倾角向深处核部逐

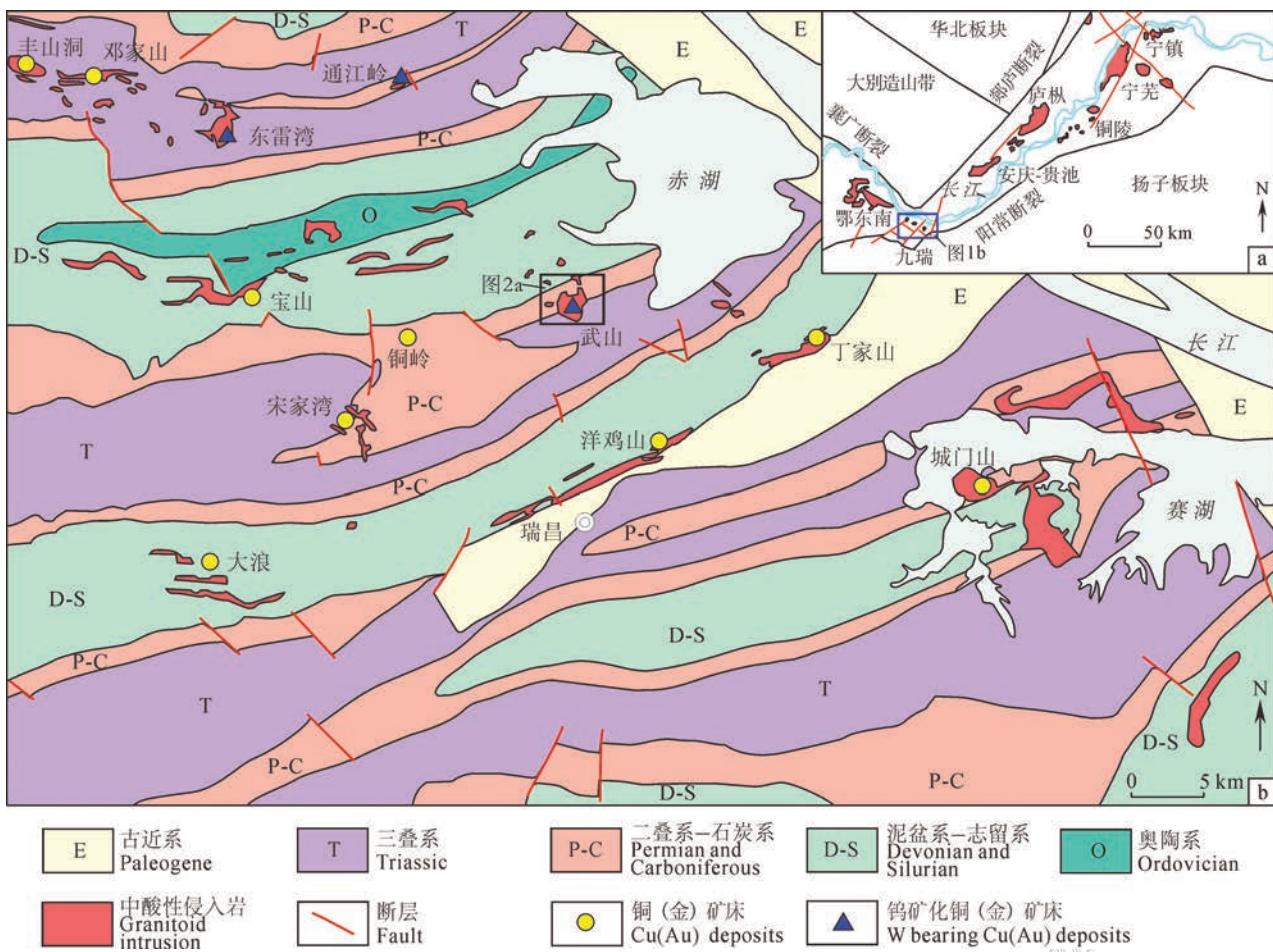


图1 长江中下游成矿带地质图(a)及九瑞矿集区地质图(b)(据Yang et al., 2011修编)

Fig.1 Simplified geological map of MLYMB(a) and geological map for the Jiurui ore area(b) (modified after Yang et al., 2011)

渐平缓(图2c),其中志留系与上泥盆统五通组(D_3C_{1w})为一套以含砾石英砂岩、粉砂岩等为主的陆相碎屑岩;石炭系黄龙组(C_{2h})岩性以灰质白云岩为主,多发生大理岩化,顶部为一层1~3 m的碳质灰岩;中二叠统栖霞组(P_{2q})以含碳灰岩、含燧石结核灰岩为主,中二叠统茅口组(P_{2m})以燧石结核灰岩、灰岩为主,上二叠统为灰岩夹薄层泥质条带灰岩、碳酸泥页岩,二叠系与岩体接触带形成矽卡岩(图2b、d);下三叠统为中厚层状灰岩夹薄层泥质灰岩、页岩,在与岩体接触带形成角岩(图2a、b)。矿区NEE向浅层断裂叠加在五通组与黄龙组不整合面形成破碎带及硅钙界面,是层状矿体的主要赋存部位(图2a、c)。矿体在空间上与武山花岗闪长斑岩岩株关系密切,岩株出露面积0.6 km²,三维空间形态为一向南东陡倾的蘑菇状岩株,与围岩接触处表现为陡直形态或不规则状岩枝沿围岩地层层间裂隙外侵。此外,还发育石英闪长玢岩、石英斑岩、花岗细晶岩、

闪长岩、煌斑岩及辉绿玢岩岩脉(图2a、c)。

全区已查明147个铜矿体,2个最大的铜矿体I和VIII号矿体,储量分别约占全区67%和29%,其中,I号铜矿体是层状矿体,产于五通组石英砂岩与黄龙组白云岩层间、黄龙组上下段间,呈似层状、厚板状产出,产状受地层控制,倾角45°~65°,深部变缓(图2c),走向控制长1700 m,倾向延伸控制最长1200 m,厚度平均15 m。矿石类型主要为含铜黄铁矿、含铜白云岩、含铜大理岩,Cu平均品位1.14%。VIII号铜矿体是矽卡岩型(含少量斑岩型)矿体,分别产于二叠系、碳酸盐岩与岩株接触带,空间上呈围绕岩体的近似圆筒状,在浅部受岩体产状控制较为明显,在-400 m以下多呈枝权状(图2b),平均厚21 m;在深部VIII号铜矿体沿接触带向深部最深延伸至-1000 m标高,与I号层状铜矿体在黄龙组处相连(图2b、d),岩性由矽卡岩向白云岩的过渡。矿石类型则以矽卡岩为主,少量蚀变花岗闪长斑岩,Cu平均品

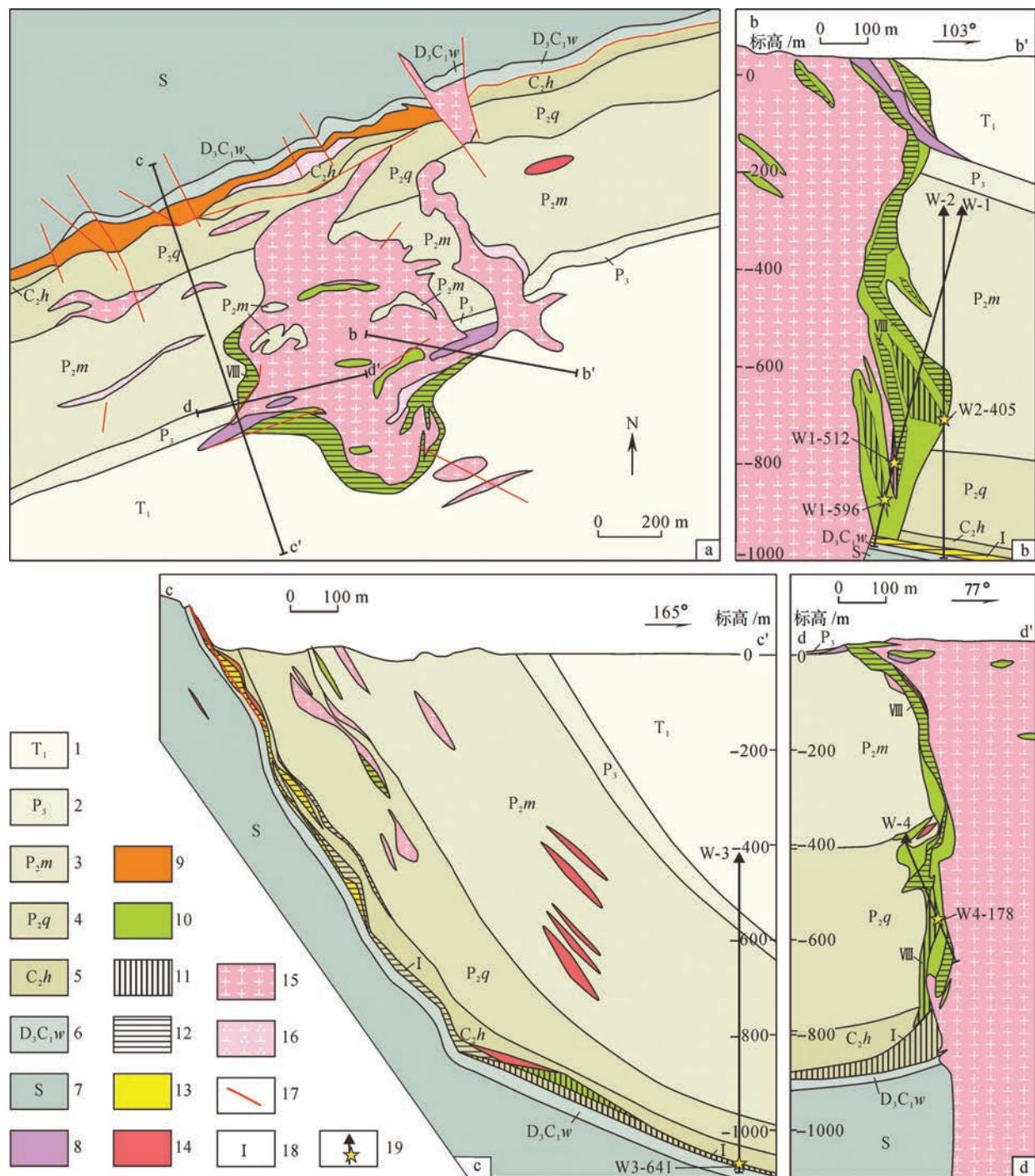


图2 武山矿床地质简图(a)及勘探线剖面图(b~d)(据江西省地矿局赣西北大队,2018修编)

1—下三叠统灰岩、页岩; 2—上二叠统泥质灰岩; 3—茅口组灰岩; 4—栖霞组含碳灰岩; 5—黄龙组含碳灰岩、白云岩; 6—五通组石英砂岩;
7—志留系碎屑岩; 8—角岩; 9—褐铁矿; 10—矽卡岩; 11—铜钨矿体; 12—铜矿体; 13—黄铁矿矿石; 14—煌斑岩; 15—花岗闪长斑岩;
16—石英闪长玢岩; 17—断层; 18—矿体编号; 19—钻孔及岩芯采样位置

Fig. 2 Geological map (a) and cross section along exploration line (b~d) of the Wushan deposit(modified after Northwest Jiangxi Team of Jiangxi Bureau of Geology and Minerals Resources, 2018)

1—Lower Triassic limestone and shale; 2—Upper Permian argillaceous limestone; 3—Maokou Formation limestone; 4—Qixia Formation carbonaceous limestone; 5—Huanglong Formation carbonaceous limestone and dolomite; 6—Wutong Group quartz sandstone; 7—Silurian clastic rock; 8—Hornstone; 9—Limonite; 10—Skarn; 11—Cu-W orebody; 12—Cu orebody; 13—Pyrite ore; 14—Lamprophyre; 15—Granodiorite porphyry; 16—Quartz diorite porphyrite; 17—Fault; 18—Orebody number; 19—Drill and core sampling location

位 0.67%。武山矿床热液蚀变表现为钾化、绢云母化、矽卡岩化、大理岩化、角岩化。从岩体中心向外可划分为 7 个蚀变岩相带: 岩体中钾长石-石英化带和黑云母-黏土化带及泥化-绢云母化带、石榴子石矽卡岩带、透辉石矽卡岩带、角岩带、硅化-大理岩化带。矿化作用划分为 4 个阶段, 从早到晚分别为矽卡岩阶段、退化蚀变阶段、石英-硫化物阶段和碳酸盐阶段。

2 钨矿(化)体特征

武山层状、矽卡岩型和斑岩型铜矿体均发现钨矿(化)体。据赣西北大队资料, 武山外围南港矿段(大致-1000 m 标高以下的层状铜钨共生矿体)推断的资源量 WO_3 为 5.6 万 t, 相当于大型规模, WO_3 平均品位 0.70%, 其他矿段还在勘查过程中, 找矿潜力较大。对钨矿的野外调查和样品观察, 不同矿化类型的钨矿(化)体特征如下:

层状钨铜矿体主要分布在岩体西南侧的-800 m 至-1200 m 标高的 I 号矿体中(图 2c), 已控制的钨铜矿体长近 1600 m, 厚度平均 3.18 m, Cu 平均品位 1.98%, WO_3 平均品位 0.12%~0.72%, 赋矿岩石主要为白云岩、大理岩。蚀变主要为大理岩化、绢云母化。金属矿物为黄铁矿、磁铁矿、黄铜矿、闪锌矿及少量白钨矿、方铅矿, 非金属矿物为石英、白云石、方解石及少量绢云母。矿石构造主要为块状(图 3a、b)、浸染状和脉状构造(图 3c)。白钨矿主要呈浸染状、自形-半自形粒状产出(图 3d), 单个白钨矿呈半自形, 粒径一般在 5~50 μm , 个别达到 100 μm , 偶见边缘被黄铜矿或方铅矿交代(图 3d), 是主要的产出形式; 或者呈自形-半自形粒状、港湾状发育在大颗粒黄铁矿间隙(图 3e、g、h), 白钨矿粒径一般在 50~150 μm , 且白钨矿与黄铁矿颗粒间隙常见被黄铜矿交代, 白钨矿内部遭受蚀变并含有微细粒黄铜矿(图 3h), 或白钨矿内部包裹早期黄铁矿碎晶, 且黄铁矿被方铅矿交代(图 3g), 自形-半自形粒状白钨矿内部振荡环带清晰(图 3f), 环带宽 0.5~5 μm , 港湾状白钨矿内部 BSE 下均一(图 3h), 但 CL 下显示了振荡环带与均一共存的结构特征(图 3i)。

矽卡岩型钨矿(化)体赋存于南矿带Ⅲ号矿体内, 垂向上一般在-400 m 标高以下, 在平面上多分布在岩体与围岩筒状接触带的东南侧和西南侧(图 2b、d), 正南侧和北半侧较少发现钨矿化体。Cu 平均品

位 1.65%, WO_3 平均品位 0.125%, 赋矿岩石主要为矽卡岩。主要金属矿物为黄铁矿、黄铜矿、白钨矿, 非金属矿物为石榴子石、透辉石、绢云母、透闪石、绿泥石、绿帘石、硬石膏等(图 4a、b)。白钨矿主要呈半自形、交代残余结构, 白钨矿粒径一般在 50~150 μm , 交代绢云母集合体(图 4c), 内部裂隙发育或被蚀变, 与黄铁矿、黄铜矿形成的集合体(图 4e), 是主要的白钨矿形态, 或呈港湾状发育在大颗粒黄铁矿的晶体边缘, 且白钨矿与黄铁矿颗粒间隙呈现出被黄铜矿交代形成的溶蚀边, 白钨矿裂隙中又含有微细粒黄铜矿(图 4d), 与层状矿体中第二种白钨矿(图 3h)具有相同特征。CL 下白钨矿内部同样存在振荡环带, 但对比层状型白钨矿环带显示较弱、较宽(图 4f), 环带宽 2~30 μm , 还可见 CL 下均一的白钨矿颗粒。

产于花岗闪长斑岩的钨矿体(图 4g)称为花岗岩型钨矿(化)体, 分布局限且规模较小, 仅在个别钻孔发现。在 W1 钻孔(图 2b)中 WO_3 品位 0.076%。对应矿石称为花岗岩型钨矿石。主要金属矿物为黄铁矿、黄铜矿、白钨矿、辉钼矿, 非金属矿物为石英、绿帘石、透辉石、透闪石等。矿石结构为细脉状、星点状(图 4g~j)。白钨矿主要以 2 种形式产出, 一种呈交代残余结构, 个别呈骸晶结构, 晶体裂隙发育, 交代透辉石或绿帘石, 可见白钨矿颗粒与黄铁矿集合体, 被闪锌矿、方铅矿交代(图 4j), CL 下白钨矿显示相对均一(图 4k), 矿物交代关系与层状矿体中、矽卡岩型白钨矿产状相同, 是同世代产物; 另一种白钨矿呈自形-半自形结构, 与石英共生构成石英-黄铁矿-白钨矿脉, 脉宽 0.1~0.5 mm, CL 下呈现核(亮)边(暗)结构, 亮核与暗边又各自发育较窄(0.5~5 μm)环带(图 4l), 不同于上述的白钨矿结构。

综合 3 种类型矿石特征, 武山矿床的白钨矿主要产出在退化蚀变阶段和石英-硫化物阶段。退化蚀变阶段白钨矿主要呈自形-半自形粒状, 或呈浸染状产出, 并被黄铜矿等硫化物交代, 在 3 种类型矿石中均存在, 代表钨成矿主要阶段; 石英-硫化物白钨矿主要与石英、黄铁矿共生构成微细脉, 只发育在花岗岩型铜钨矿石中。受篇幅限制, 本文仅对在 3 种类型的矿石中均存在的退化蚀变阶段白钨矿进行分析和讨论, 以便对比 3 种矿化类型钨成矿特征。

3 样品分析方法

本研究在详尽的钻孔岩芯编录的基础上, 采集

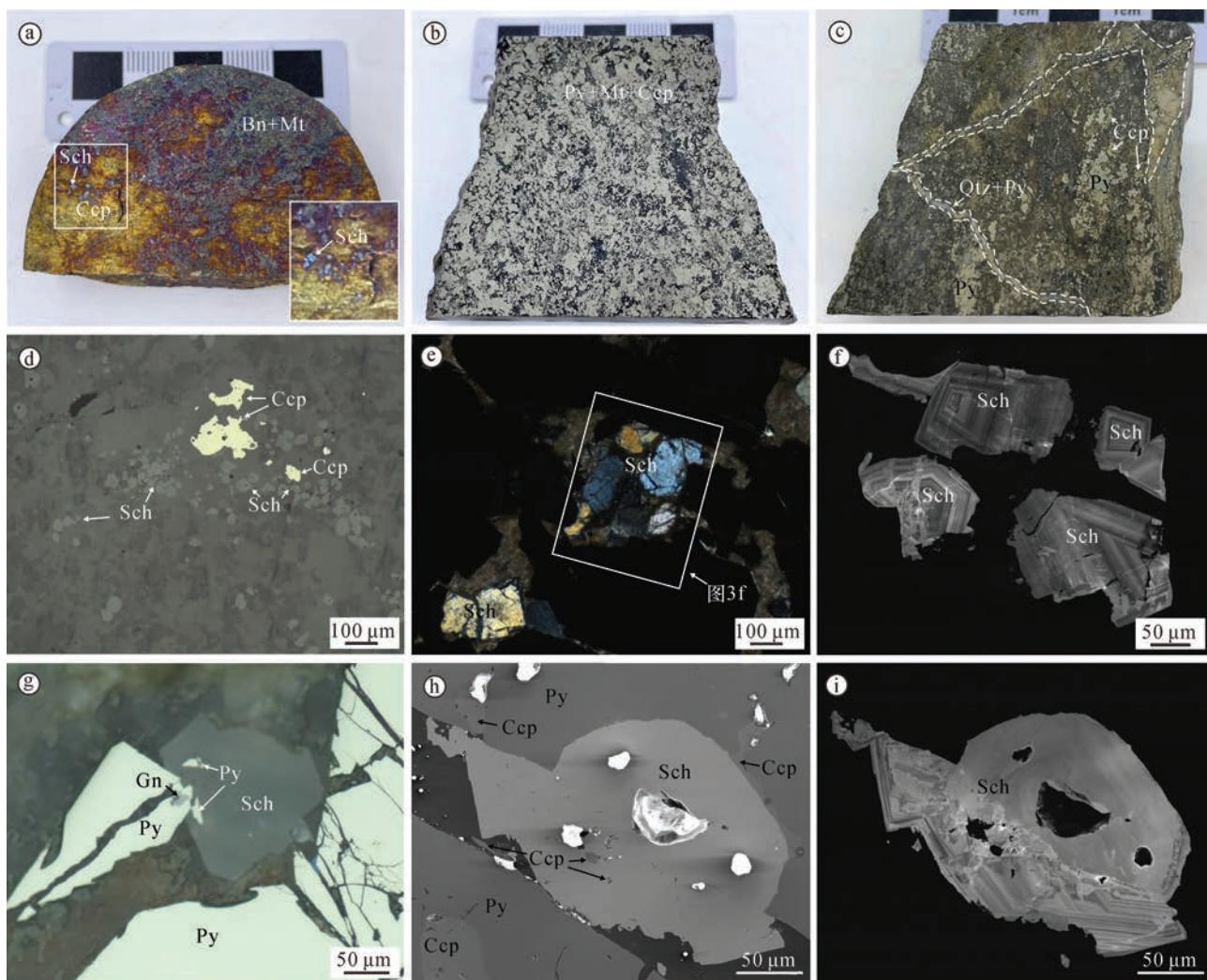


图3 武山层状铜钨矿石典型样品手标本(a~c)和镜下照片(d~i)

a.块状铜钨矿石;b.致密浸染状铜钨矿石;c.小团块状、浸染状铜钨矿石,发育石英黄铁矿脉;d.细脉浸染状白钨矿集合体与黄铜矿共存,可见黄铜矿交代白钨矿(反射光);e.白钨矿呈半自形发育在黄铁矿间隙,发育绢英岩化(正交偏光);f.白钨矿清晰的振荡环带结构(CL);g.白钨矿包裹黄铁矿碎晶,黄铁矿被方铅矿交代(反光);h.白钨矿呈港湾状发育在大颗粒黄铁矿间隙,白钨矿和黄铁矿接触带被黄铜矿交代形成溶蚀边,白钨矿背散射下均一结构(BSE);i.白钨矿振荡环带与均一结构共存,振荡环带杂乱(CL)

Sch—白钨矿;Ccp—黄铜矿;Bn—斑铜矿;Mt—磁铁矿;Py—黄铁矿;Qtz—石英;Gn—方铅矿

Fig. 3 Representative photographs(a~c) and photomicrographs of mineral assemblages(d~i) in the Wushan stratabound Cu-W orebody

a. Massive copper-tungsten ore; b. Dense disseminated copper-tungsten ore; c. Small mass and disseminated copper-tungsten ore with quartz-pyrite veins; d. Veined disseminated scheelites aggregation coexisting with chalcopyrite, and chalcopyrite replacing scheelite, under reflected light; e. Heimetrically scheelite in the pyrite gap, with sericitization, under transmitted cross-polarized light; f. Cathodoluminescence image shows the structure of clear oscillatory zones in scheelite; g. Scheelite wrapping broken pyrite, and galena replacing pyrite, under reflected light; h. Backscattered image shows the homogeneous structure of scheelite, scheelite growing up with a bay shape in the gap between large grained pyrite, corrosion border as chalcopyrite replacing pyrite and scheelite; i. Cathodoluminescence image shows the disorderly oscillatory zones and homogeneous structure in one scheelite

Sch—Scheelite; Ccp—Chalcopyrite; Bn—Bornite; Mt—Magnetite; Py—Pyrite; Qtz—Quartz; Gn—Galena

不同矿化类型的代表性含钨矿石进行手标本观察,并分别磨制成普通探针片和100 μm厚的探针片,采用光学显微镜镜下观察矿物特征,采用了扫描电子显微镜阴极发光仪(SEM-CL)观察白钨矿的微观结

构,实验在中国地质科学院地质研究所完成,所用仪器为FEI Nova NanoSEM 450型号的扫描电子显微镜和Gatan MonoCL 4型号的阴极发光系统。利用LA-ICP-MS对镜下选出的白钨矿颗粒进行微量元素

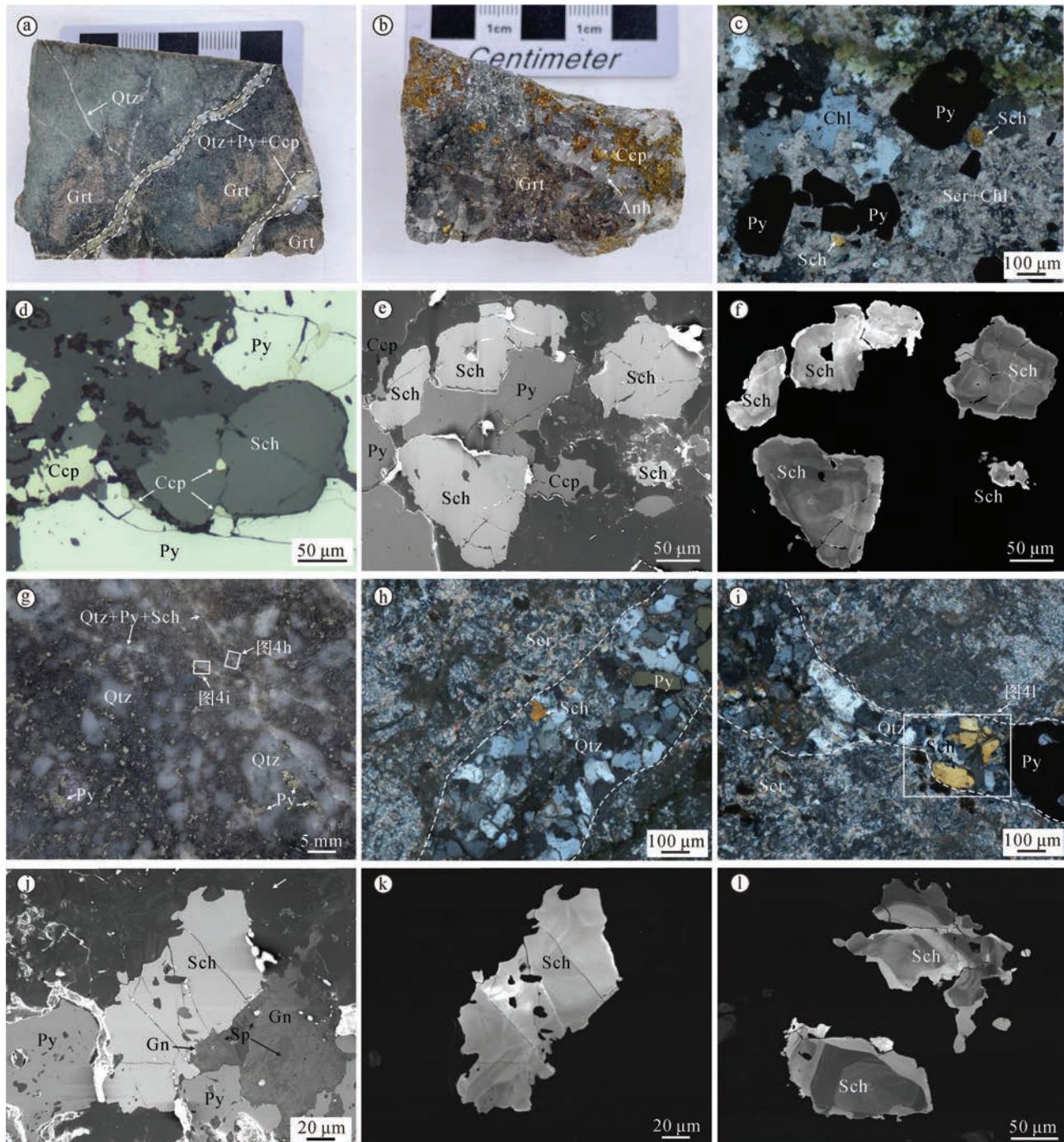


图4 武山矽卡岩型(a~f)、花岗岩型(g~l)钨(铜)矿石典型样品手标本和镜下照片

a. 含铜钨石榴子石矽卡岩,石英硫化物脉体穿切石榴子石矽卡岩和早期不含矿石英细脉;b. 含铜钨石榴子石矽卡岩,团块状黄铜矿被石膏脉充填;c. 半自形白钨矿发育在黄铁矿旁侧,周边发育绢云母化和绿泥石化(正交偏光);d. 白钨矿呈港湾状发育在大颗粒黄铁矿间隙,白钨矿裂隙发育且局部被黄铜矿交代(反射光);e. 白钨矿与黄铁矿相伴产出,且二者被黄铜矿交代(BSE);f. 白钨矿内部弱振荡环带或核边结构(CL);g. 含铜钨蚀变花岗闪长斑岩,矿石呈细脉状、星点状构造;h-i. 白钨矿与石英、黄铁矿共生呈细脉状展布,石英普遍具有绿泥石化,整体被绢云母蚀变交代(正交偏光);j. 白钨矿与黄铁矿相伴产出,二者被闪锌矿交代,闪锌矿又被方铅矿充填交代(BSE);k. 白钨矿内部均一结构(CL);l. 白钨矿核边结构(CL)

Qtz—石英;Grt—石榴子石;Sch—白钨矿;Ccp—黄铜矿;Py—黄铁矿;Anh—硬石膏;Cal—方解石;Chl—绿泥石;Ser—绢云母;Gn—方铅矿;Sp—闪锌矿

Fig.4 Representative photographs and photomicrographs of mineral assemblages of skarn-type ores(a~f) and granite-type ores(g~l) in the Wushan W(Cu)deposit

a. Garnet skarn Cu-W ore, with quartz-sulfide veins cutting through garnet skarn and early ore-free quartz veins; b. Garnet skarn Cu-W ore, with massive chalcopyrite being wrapped by gypsum veins; c. Porphyry hypidiomorphic scheelite is beside pyrite, and around with sericite and chloritization, under transmitted cross-polarized light; d. Scheelite growing up with a bay shape in the gap between large grained pyrite, corrosion border as chalcopyrite replacing pyrite and scheelite, under reflected light; e. Backscattered image shows the coexistence of scheelite and chalcopyrite, and being replaced by chalcopyrite; f. Cathodoluminescence image shows the structure of weakly oscillatory zones and nuclear edge in scheelite; g. Altered granodiorite porphyry Cu-W ore, showing a fine vein and star shaped structures; h~i. Scheelite, quartz and pyrite is paragenetic and distributed in veinlet, quartz is generally chloritized, the ore is metasomatized by sericite, under transmitted cross-polarized light; j. Backscattered image shows the coexistence of scheelite and pyrite, and being replaced by sphalerite, which being replaced by galenite subsequently; k. Cathodoluminescence image shows the homogenous structure in scheelite; l. Cathodoluminescence image shows the structure of nuclear and edge in scheelite
Qtz—Quartz; Grt—Garnet; Sch—Scheelite; Ccp—Chalcopyrite; Py—Pyrite; Anh—Anhydrite; Cal—Calcite; Chl—Chlorite; Ser—Sericite;
Gn—Galena; Sp—Sphalerite

表 1 武山矿床白钨矿样品信息
Table 1 Details of scheelite samples from Wushan deposit

矿化类型	样号	采样位置	标高/m	样品名称	矿物组合
层状矿体	W3-641	641 m, W-3 钻孔	-1100	含钨黄铜矿石	黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、白钨矿、石英、方解石
	W2-405	405 m, W-2 钻孔	-720	含铜钨矽卡岩	石榴子石、绿泥石、黄铜矿、黄铁矿、白钨矿、方解石
	W4-178	178 m, W-4 钻孔	-550	含铜钨矽卡岩	石榴子石、绿泥石、黄铜矿、白钨矿、石英、方解石
	W1-596	596 m, W-1 钻孔	-870	含铜钨矽卡岩	石榴子石、绿泥石、黄铜矿、白钨矿、石英、方解石
花岗岩型	W1-512	512 m, W-1 钻孔	-790	含铜钨花岗闪长斑岩	石英、长石、黄铜矿、白钨矿、黄铁矿、方解石

测试,用于微量元素测试样品的矿石特征和采样位置分别见表1和图2b、2c、2d,其中W3-641样品制成的加厚探针片用于白钨矿原位U-Pb定年。

白钨矿的原位LA-ICP-MS微量元素测试分析在北京中科矿研测试有限公司完成,所用仪器为采用RESOlution193nm准分子激光剥蚀系统的AnalytikJena PQMS Elite型ICP-MS。激光剥蚀斑束直径为30 μm,频率为6 Hz,可控光能量约6 J/cm²,以高纯度He为载气。测试前先用国际微量元素标样NIST 610校准仪器(Pearce et al., 1997)。测试过程中,ICP-MS激光剥蚀方式采用单点剥蚀,先遮挡激光束进行空白背景采集20 s,之后对加厚探针片上已圈出的白钨矿进行连续剥蚀45 s,停止剥蚀后继续吹扫20 s清洗进样系统。每隔10个剥蚀点插入一组NIST 610、NIST 612、BHVO-2G、BCR-2G、BIR-1G标样计算含量。

白钨矿U-Pb同位素分析在北京燕都中实测试技术有限公司利用LA-ICP-MS完成。测试中激光剥蚀系统为NWR193nmAr-F准分子激光系统,ICP-MS为Analytikjena PlasmaQuant MSQ电感耦合等离子质谱仪。白钨矿U-Pb同位素定年中采用白钨矿标样Z-Sch02(in-house standard; ID-TIMS年龄(220.77±0.70)Ma,未发表)作外标进行同位素分馏校正,并利用采自中国沃溪钨矿床的白钨矿样品(其共生的黑钨矿LA-ICP-MS年龄为(140.3±1.4)Ma~

(144.8±1.5)Ma做监控标样(Li et al., 2023))。微量元素含量采用NIST610做外标,⁴⁴Ca做内标进行计算。每分析10个样品点,分析1组标样NIST610,Z-Sch02,WX。激光剥蚀过程中采用氦气作载气,由1个T型接头将氦气(0.6 L/min)和氩气(1.05 L/min)混合后进入ICP-MS中。每个采集周期包括大约15 s的空白信号和40 s的样品信号。测试激光束斑大小为29 μm,剥蚀频率为7 Hz,能量密度4.0 J/cm²。对分析数据的离线处理采用软件ZSkits和ICPMS-DataCal(Liu et al., 2008; 2010)完成。仪器参数设置及详细方法更多可见Li等(2023)。

4 测试结果

4.1 白钨矿微量元素

武山矿床白钨矿的微量元素分析结果列于表2,稀土元素分析结果列于表3。

白钨矿的球粒陨石标准稀土配分模型见图5a~d,所有类型的白钨矿均呈现不同程度的轻-中稀土富集。不同矿化类型白钨矿Eu/Eu*相差较大,且同一矽卡岩型白钨矿Eu/Eu*范围变化也较大,其中层状型Eu/Eu*=3.76~4.15,花岗岩型Eu/Eu*=0.43~2.47,矽卡岩型铕异常Eu/Eu*=0.12~9.57。Ce/Ce*范围则较为集中,层状型Ce/Ce*=1.02~1.11,平均值为1.07,花岗岩型Ce/Ce*=0.81~1.30,平均值为1.08,矽卡岩

表2 武山矿床白钨矿微量元素含量

Table 2 Trace element compositions of scheelite in Wushan deposit

矿化类型	测点号	$w(B)/10^{-6}$										
		Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Sb	Hf	Ta	Pb	U
层状矿体	W3-641-1	4.96	0	650	0.24	1.63	210	0.87	0.02	0.03	2.65	79.2
	W3-641-2	18.5	0	474	0.20	1.60	563	2.40	0	0.02	5.71	80.8
	W3-641-3	1.83	0.26	384	0.16	1.64	316	0.39	0.01	0.03	1.03	37.1
矽卡岩型	W2-405-1	0	0	169	0.01	7.32	5759	0.08	0	0.04	0.43	0.02
	W2-405-2	0.30	0.58	161	0.10	3.38	10468	0.02	0	0.01	0.83	0.02
	W4-178-1	0.11	0.64	148	0.04	48.3	5664	0	0	0.20	3.05	0.02
	W4-178-2	0	0.30	154	0.03	40.0	3859	0	0.01	0.40	3.78	0.03
	W4-178-3	0.03	0.17	139	0.05	8.99	9344	0	0.02	0.10	1.16	0.03
	W4-178-4	8.26	1.33	134	0.52	25.9	5771	0.12	0.02	0.24	3.11	0.63
	W4-178-5	0.37	1.24	138	0.29	21.4	4352	0.01	0.01	0.14	2.98	1.07
	W4-178-6	2.46	2.28	256	1.88	14.8	3038	0.11	0.07	0.19	10.8	17.0
	W4-178-7	1.12	2.63	166	0.62	33.2	5517	0.02	0.02	0.25	5.00	1.69
	W4-178-8	0.37	1.80	192	2.13	20.0	3106	0.05	0.07	0.25	7.77	8.02
	W4-178-9	0	0	113	0	13.4	9613	0.11	0.01	0.09	0.75	0.01
	W4-178-10	0	0.42	265	0.05	7.16	1509	0	0	0.07	7.57	5.54
	W1-596-1	0.39	0.17	138	0.03	3.20	144	0.10	0	0.03	7.55	38.8
	W1-596-2	0	0.59	155	0.06	2.39	454	0	0	0.03	8.84	50.4
	W1-596-3	0	0.28	84.9	0.63	6.37	322	0	0	0.07	4.34	3.67
	W1-596-4	0.31	0.31	65.7	0.01	7.24	459	0.02	0	0.02	2.88	0.31
	W1-596-5	0.71	0.09	67.8	0.15	5.74	536	0.03	0	0.02	3.25	0.18
花岗岩型	W1-512-1	0.90	0.28	121	0.50	9.37	4102	0	0.04	0.13	1.84	0.18
	W1-512-2	0.86	0.39	158	0.06	464	1542	0	0.04	2.35	3.58	0.27
	W1-512-3	0.27	0	107	0.01	8.86	6216	0	0	0.03	2.17	0.06
	W1-512-5	0.59	0.26	91.4	0.02	88.3	3062	0	0	0.13	2.02	0.17
	W1-512-6	0	0.26	119	0.01	12.06	6123	0	0.01	0.05	1.63	0.02

型 $Ce/Ce^*=0.73\sim 1.35$, 平均值为 1.15。

白钨矿中 $w(Mo)$ 总体较低, 而层状矿体显著低于花岗岩型、矽卡岩型白钨矿, 其中层状 $(210\sim 563)\times 10^{-6}$, 均值 363×10^{-6} ; 花岗岩型 $(1542\sim 6216)\times 10^{-6}$, 均值 4209×10^{-6} ; 矽卡岩型变化范围较大, 其中 W1-596 样品为 $(144\sim 536)\times 10^{-6}$, 其他样品为 $(1509\sim 10468)\times 10^{-6}$, 均值 5667×10^{-6} 。 $w(U)$ 与 $w(Mo)$ 具有一定的负相关性, 层状矿体中白钨矿 $w(U)$ 为 $(37.1\sim 80.8)\times 10^{-6}$, 均值 65.7×10^{-6} ; 矽卡岩型 $(0.01\sim 50.4)\times 10^{-6}$, 均值 7.49×10^{-6} ; 花岗岩型 $(0.02\sim 0.27)\times 10^{-6}$, 均值 0.14×10^{-6} 。 $w(Nb)$ 以层状矿体中白钨矿偏低, 为 $(1.60\sim 1.64)\times 10^{-6}$, 平均值是 1.62×10^{-6} ; 花岗岩型 $w(Nb)$ 则较高, 为 $(8.86\sim 464)\times 10^{-6}$, 平均值是 116×10^{-6} ; 矽卡岩型 $w(Nb)$ 范围是 $(2.39\sim 48.3)\times 10^{-6}$, 平均值是 15.8×10^{-6} 。层状矿体中白钨矿 $w(Sr)$ 则偏高, 为 $(384\sim 650)\times 10^{-6}$, 均值 503×10^{-6} ; 花岗岩型 $w(Sr)$

为 $(91.4\sim 158)\times 10^{-6}$, 均值 119×10^{-6} ; 矽卡岩型 $w(Sr)$ 介于 $(65.7\sim 265)\times 10^{-6}$, 均值 150×10^{-6} 。

4.2 白钨矿原位 U-Pb 年龄

白钨矿一般包含了由 U 原位衰变所形成的非放射成因和放射成因铅的混合物, 本次研究未采用常见的铅校正 (Chew et al., 2014; Reinhardt et al., 2022)。文中 U-Pb 年龄是用 Tera-Wasserburg 谱和图 (Tera et al., 1972) 中的线性回归计算出来的, 其中的谱和曲线是由非协调阵列的线性回归所确定, 并由 Isoplot 4.15 软件计算出年龄值 (Ludwig, 2012), U-Pb 值以协和曲线的下交点为准, 误差在 1σ 水平。

本研究中所用样品和 U-Pb 同位素数据见表 4, 白钨矿 U-Pb 同位素数据见图 6。在 Tera-Wasserburg 谱和图上绘制的 W3-641 样品中白钨矿的下交点年龄为 $(140.6\pm 1.5)Ma$ ($1\sigma, n=42, MSWD=2.5$; 图 6)。

Table 3 Rare earth element compositions of scheelite in Wushan deposit

矿化类型	样号-点号	元素含量 (ppm)										$w(\text{B})/10^{-6}$		REE/HREE		$(\text{La/Sm})_{\text{N}}$					
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	REE+Y	LREE/HREE	$(\text{La/Lu})_{\text{N}}$		
层状矽石体	W3-641-1	124	172	124	324	3.58	5.14	4.09	0.63	4.82	0.94	3.21	0.56	5.24	0.91	75.0	446	3.67	14.6	22.4	17.0
	W3-641-2	146	208	17.1	57.0	14.1	22.0	18.6	3.25	22.4	4.59	12.1	1.82	11.3	1.51	147	687	2.09	10.4	6.68	9.26
	W3-641-3	38.3	67.5	5.84	16.7	2.65	3.27	2.67	0.41	2.59	0.50	1.59	0.27	2.25	0.37	32.4	177	3.12	11.2	9.32	12.2
矽卡岩型	W2-405-1	42.0	81.3	9.14	33.9	4.49	0.57	2.52	0.18	0.84	0.09	0.17	0.01	0.08	0.01	2.06	177	28.8	463	6.04	394
	W2-405-2	37.8	69.9	7.90	30.2	4.06	0.59	2.10	0.20	1.23	0.17	0.33	0.03	0.12	0.00	2.06	157	24.1	1714	6.01	225
	W4-178-1	139	546	83.0	383	66.4	17.3	41.8	4.94	26.6	4.38	10.5	1.13	4.78	0.40	96.8	1426	6.45	37.4	1.35	20.9
矽卡岩型	W4-178-2	121	515	80.5	385	80.4	24.0	56.0	8.14	52.1	9.50	26.3	3.62	20.3	2.24	198	1582	3.20	5.80	0.97	4.28
	W4-178-3	30.9	97.6	10.2	32.1	4.47	2.09	2.58	0.36	2.24	0.39	1.24	0.23	0.92	0.21	13.8	199	8.06	15.5	4.45	24.0
	W4-178-4	112	462	71.4	314	61.8	27.4	43.2	6.71	44.3	8.54	26.1	4.13	28.7	3.64	193	1407	2.93	3.30	1.17	2.80
矽卡岩型	W4-178-5	92.3	404	65.2	292	60.3	30.1	41.0	6.64	44.8	8.69	27.8	4.91	38.6	5.98	207	1329	2.45	1.65	0.99	1.71
	W4-178-6	92.7	358	53.0	229	53.7	46.3	41.1	6.85	49.5	10.3	34.5	7.36	75.2	16.5	232	1306	1.76	0.60	1.11	0.88
	W4-178-7	134	609	101	482	107	41.0	76.4	11.7	77.4	15.2	45.9	7.82	64.5	12.8	322	2107	2.32	1.13	0.81	1.49
矽卡岩型	W4-178-8	110	461	72.6	320	72.2	45.2	53.9	9.21	67.0	13.7	47.9	9.55	99.1	21.5	318	1721	1.69	0.55	0.98	0.80
	W4-178-9	33.3	111	12.9	39.4	3.50	0.90	1.41	0.14	0.69	0.11	0.22	0.03	0.09	0.01	3.06	207	35.0	370	6.15	275
	W4-178-10	373	1036	123	397.6	66.9	163	40.7	7.93	59.9	12.8	45.6	9.17	78.0	10.8	199	2623	4.66	3.72	3.60	3.43
花岗岩型	W1-596-1	463	1207	352	1696	370	152	304	44.1	291	55.0	150	21.7	136	18.0	1194	6452	1.92	2.75	0.81	2.45
	W1-596-2	501	1341	307	1322	247	141	209	27.8	177	34.1	97.5	15.1	106	14.3	789	5330	2.62	3.76	1.31	3.37
	W1-596-3	282	1225	347	2021	558	97.7	543	79.4	507	91.2	243	30.3	165	19.1	1304	7512	1.52	1.58	0.33	1.23
花岗岩型	W1-596-4	31.1	141	34.2	245	63.1	35.6	52.8	51.4	25.2	4.36	9.59	0.95	4.75	0.69	97.5	751	2.74	4.84	0.32	4.70
	W1-596-5	23.3	103	24.5	168	42.0	20.8	35.6	3.48	17.5	3.08	6.82	0.69	3.20	0.43	69.0	521	2.73	5.80	0.36	5.22
	W1-512-1	17.2	50.0	7.52	39.9	11.6	2.27	11.4	1.52	8.91	1.45	3.49	0.35	1.66	0.19	30.2	188	2.17	9.76	0.95	7.44
花岗岩型	W1-512-2	299	1282	499	3287	1140	159	1088	153	868	137	293	29.2	126	11.7	1791	11161	1.48	2.74	0.17	1.70
	W1-512-3	18.6	53.1	8.10	44.7	13.7	2.57	15.6	1.64	8.69	1.49	3.09	0.33	1.46	0.19	33.7	207	2.13	10.5	0.88	9.16
	W1-512-5	218	1299	274	1448	237	141	129	11.2	52.3	7.46	15.0	1.11	3.65	0.25	146	3982	9.88	93.3	0.59	42.8
花岗岩型	W1-512-6	24.4	81.8	12.9	63.5	15.0	3.06	12.3	1.55	8.77	1.46	3.04	0.31	1.67	0.15	30.6	261	3.35	17.3	1.05	10.5

注：比值单位为 1°

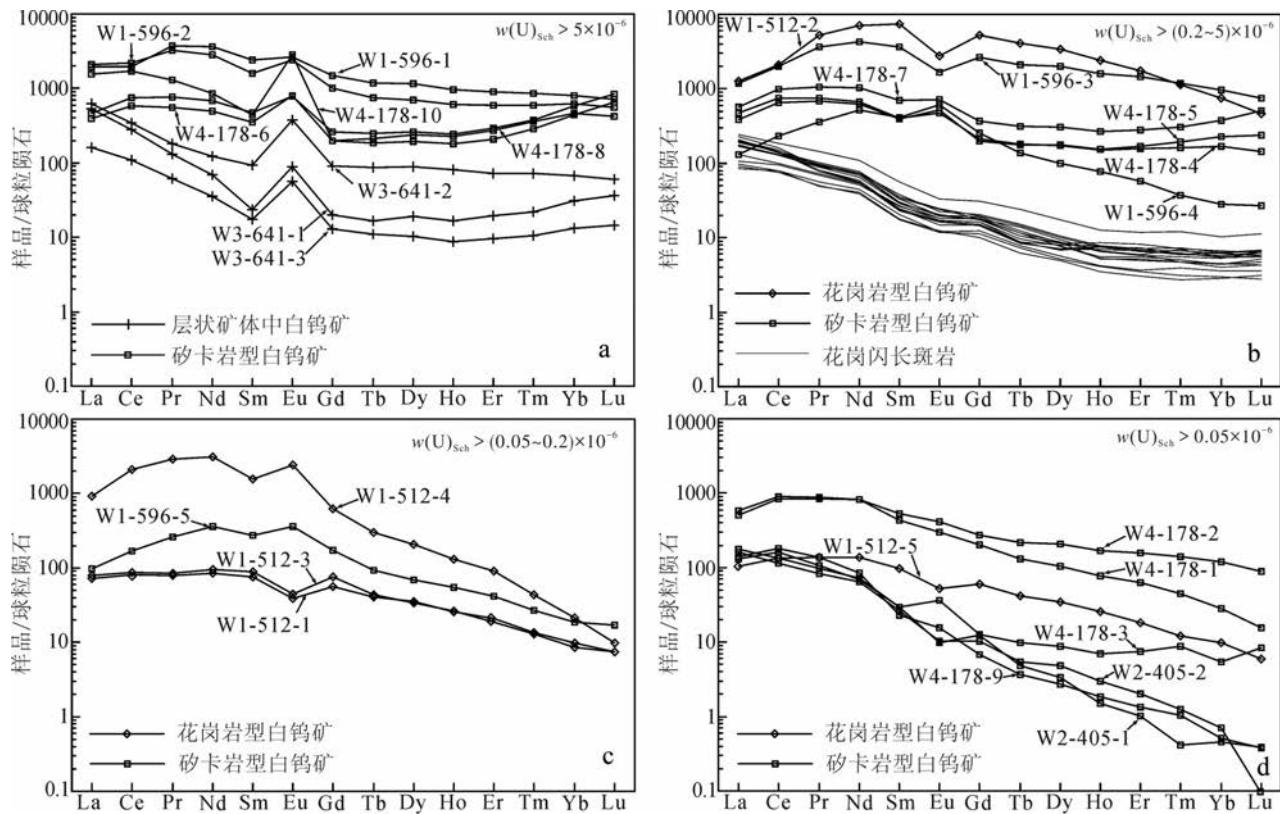


图5 武山矿床白钨矿不同 $w(U)$ 范围的球粒陨石标准化稀土配分模型
(花岗闪长斑岩数据来自:蒋少涌等,2008;东前,2015)

Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of scheelite classification in different U content ranges from Wushan deposit
(Scheelite data of granodiorite porphyry after Jiang et al., 2008; Dong, 2015)

5 讨 论

5.1 成矿流体性质与来源

武山矿床同一矿化类型内白钨矿稀土元素标准陨石模式差异较大,但总体轻-中稀土元素富集、重稀土元素亏损,与武山花岗闪长斑岩具有一致的右倾特征(图5a~d)。

在岩浆环境中,成矿流体通常被认为来自演化的长英质熔体,由于早期斜长石的分馏,长英质熔体中的Sr元素含量相对较低,而白钨矿一般来源于高度分异的长英质熔体演化的含W流体,所以岩浆-热液矿床中白钨矿含有低的Sr/Mo比值(Poulin et al., 2018),如加拿大CanTung矿床(Laznicka, 2006)和朱溪钨矿床(Sun et al., 2019);相反,在变质环境中,因变质沉积岩往往可以释放出大量的Sr元素导致其中白钨矿含有较高的Sr/Mo比值(Sciuba et al., 2019)。武山各矿化类型的白钨矿Sr/Mo比值均大

体落入岩浆-热液白钨矿区域,而明显区别于变质成因的范围(图7)。

此外,Y与Ho由于电荷和离子半径相似,具有相似的地球化学行为,并且在单一热液系统中相对稳定,因此Y/Ho比值也常用来指示白钨矿成矿流体的来源(Bau et al., 1992)。在本次研究中,矽卡岩型和花岗岩型白钨矿中的Y/Ho值范围为12.3~35.2(图8)(均值分别为22.1、19.4),与武山花岗闪长斑岩岩体(Y/Ho=26.5~30.3、均值26.5)较为接近;层状矿体中白钨矿的Y/Ho值(均值58.8)远高于其他类型的白钨矿和岩体,相对更接近武山围岩中的灰岩地层中的Y/Ho值(均值38.4),可能是水岩反应的结果。

当成矿流体氧逸度低时, Mo^{6+} 则变为 Mo^{4+} 与硫结合沉淀为辉钼矿(MoS_2),当氧逸度高时, Mo 偏向于以六价替换 W^{6+} 进入白钨矿,形成富含钼钙矿(CaMoO_4)的白钨矿,导致白钨矿中Mo含量增高(Hsu et al., 1973)。武山不同类型白钨矿Mo含量变

表4 武山矿床层状矿体中白钨矿LA-ICP-MS U-Pb同位素定年结果

Table 4 Results of LA-ICP-MS scheelite U-Pb dating for the stratabound orebody in Wushan deposit

样品点号	$w(B)/10^{-6}$					$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$		rho	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	
	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	^{232}Th	^{238}U	比值	1σ	比值	1σ	比值	1σ		年龄/Ma	1σ	年龄/Ma	1σ	年龄/Ma	1σ
W3-641-01	1.01	0.08	0.09	0.14	48.9	0.08510	0.00415	0.27596	0.01385	42.51700	0.50615	0.24	1317.8	94.5	247.4	11.0	149.9	1.8
W3-641-03	1.32	0.37	0.77	0.14	50.2	0.27790	0.01431	1.26945	0.07321	30.18400	0.78353	0.45	3351.2	80.5	832.1	32.8	210.1	5.4
W3-641-05	0.88	0.09	0.12	0.07	44.1	0.10363	0.00381	0.33877	0.01322	42.17600	0.55144	0.34	1690.1	67.8	296.2	10.0	151.1	2.0
W3-641-06	1.03	0.18	0.34	0.21	45.9	0.17800	0.00616	0.64868	0.02353	37.83600	0.41515	0.30	2634.3	57.5	507.7	14.5	168.2	1.8
W3-641-08	1.00	0.07	0.08	0.12	50.1	0.07302	0.00235	0.23729	0.00811	42.42700	0.48601	0.34	1014.5	65.2	216.2	6.7	150.2	1.7
W3-641-09	0.92	0.07	0.06	0.15	48.2	0.07476	0.00284	0.23399	0.00947	44.05300	0.62101	0.34	1062.1	76.4	213.5	7.8	144.7	2.0
W3-641-10	0.98	0.13	0.21	0.15	47.4	0.12723	0.00362	0.42751	0.01313	41.03400	0.47146	0.38	2060.0	50.2	361.4	9.3	155.2	1.8
W3-641-11	0.74	0.11	0.20	0.08	33.5	0.15068	0.00437	0.55410	0.01789	37.49500	0.53424	0.44	2353.7	49.6	447.7	11.7	169.7	2.4
W3-641-12	1.34	0.10	0.09	0.18	69.6	0.07635	0.00218	0.24191	0.00754	43.51600	0.54916	0.40	1104.3	57.1	220.0	6.2	146.5	1.8
W3-641-13	0.71	0.10	0.19	0.11	33.1	0.15079	0.00524	0.52602	0.01974	39.52600	0.56242	0.38	2354.9	59.4	429.2	13.1	161.1	2.3
W3-641-14	1.07	0.33	0.73	0.18	38.2	0.35749	0.01930	1.80158	0.13604	27.36000	1.44470	0.70	3739.2	82.1	1046.0	49.3	231.4	12.0
W3-641-15	3.59	1.42	3.19	0.09	102	0.39278	0.01068	2.23556	0.07757	24.22500	0.52229	0.62	3881.7	41.0	1192.3	24.3	260.8	5.5
W3-641-16	1.70	0.18	0.26	0.09	84.4	0.10893	0.00222	0.35459	0.00821	42.35500	0.46642	0.47	1781.6	37.2	308.2	6.2	150.4	1.6
W3-641-17	1.70	0.11	0.09	0.04	89.0	0.06766	0.00237	0.21019	0.00774	44.38500	0.51221	0.31	858.2	72.7	193.7	6.5	143.6	1.6
W3-641-18	2.32	1.14	2.68	0.26	51.2	0.50663	0.01538	3.92997	0.18374	17.77500	0.63187	0.76	4260.6	44.7	1619.9	37.8	352.8	12.2
W3-641-19	2.99	0.29	0.36	0.06	150	0.09767	0.00241	0.31554	0.00843	42.68000	0.43719	0.38	1580.1	46.2	278.5	6.5	149.3	1.5
W3-641-20	1.74	0.27	0.48	0.07	82.4	0.16462	0.00675	0.56813	0.02461	39.95200	0.55866	0.32	2503.7	69.0	456.8	15.9	159.4	2.2
W3-641-21	1.17	0.09	0.08	0.07	60.4	0.07580	0.00231	0.23903	0.00778	43.72500	0.49710	0.35	1089.8	61.1	217.6	6.4	145.8	1.6
W3-641-23	1.02	0.12	0.19	0.88	50.9	0.11742	0.00402	0.37852	0.01379	42.77200	0.53053	0.34	1917.3	61.4	325.9	10.2	149.0	1.8
W3-641-25	1.34	0.27	0.55	1.08	58.9	0.20091	0.00418	0.74711	0.01762	37.07800	0.41244	0.47	2833.6	33.9	566.5	10.2	171.6	1.9
W3-641-26	4.12	0.37	0.45	0.56	213	0.09167	0.00367	0.29299	0.01248	43.14100	0.63278	0.34	1460.6	76.1	260.9	9.8	147.7	2.1
W3-641-27	0.99	0.26	0.56	0.07	34.7	0.28540	0.00929	1.31670	0.04624	29.88600	0.39301	0.38	3392.7	50.7	853.1	20.3	212.2	2.7
W3-641-28	0.26	0.05	0.10	0.04	11.3	0.19609	0.00883	0.74055	0.03695	36.51000	0.78644	0.43	2793.9	73.7	562.7	21.6	174.2	3.7
W3-641-29	0.35	0.15	0.37	0.04	9.30	0.43409	0.01739	2.71373	0.12995	22.05600	0.57887	0.55	4031.6	59.8	1332.2	35.5	285.8	7.3
W3-641-30	0.86	0.14	0.25	0.46	40.8	0.16589	0.00464	0.58326	0.01818	39.21600	0.53825	0.44	2516.6	47.0	466.6	11.7	162.3	2.2
W3-641-31	0.29	0.04	0.07	0.04	13.3	0.14172	0.00696	0.51683	0.02706	37.80700	0.68610	0.35	2248.3	84.9	423.0	18.1	168.3	3.0
W3-641-32	1.73	0.36	0.73	0.05	76.5	0.20654	0.00581	0.76919	0.02307	37.02300	0.38380	0.35	2878.6	45.7	579.3	13.2	171.8	1.8
W3-641-33	0.23	0.03	0.09	1.93	10.9	0.15208	0.00742	0.53051	0.02777	39.52600	0.74989	0.36	2369.4	83.2	432.1	18.4	161.1	3.0
W3-641-34	0.32	0.15	0.38	1.48	7.91	0.49136	0.02410	3.64891	0.25351	18.56700	0.91351	0.71	4215.5	72.4	1560.3	55.4	338.2	16.2
W3-641-35	1.12	0.21	0.42	0.58	47.7	0.19141	0.00473	0.74479	0.02083	35.43600	0.46461	0.47	2754.3	40.6	565.2	12.1	179.4	2.3
W3-641-37	1.83	0.36	0.72	0.04	80.0	0.19127	0.01179	0.74292	0.04967	35.49900	0.91992	0.39	2753.1	101.3	564.1	28.9	179.1	4.6
W3-641-38	1.02	0.12	0.20	0.03	48.8	0.12195	0.00318	0.42845	0.01220	39.24600	0.44668	0.40	1985.0	46.4	362.1	8.7	162.2	1.8
W3-641-39	1.62	0.60	1.33	0.07	52.6	0.37636	0.00625	1.94286	0.04011	26.70900	0.32816	0.59	3817.2	25.1	1096.0	13.8	236.9	2.9
W3-641-40	1.22	0.17	0.30	0.28	59.7	0.14639	0.00432	0.50945	0.01606	39.62000	0.43952	0.35	2304.2	50.7	418.1	10.8	160.7	1.8
W3-641-42	0.45	0.04	0.07	1.79	23.4	0.09959	0.00613	0.32133	0.02108	42.73500	0.96793	0.35	1616.4	114.6	282.9	16.2	149.1	3.3
W3-641-43	1.91	0.12	0.08	0.46	104	0.06650	0.00219	0.20895	0.00726	43.87900	0.48134	0.32	822.2	68.8	192.7	6.1	145.3	1.6
W3-641-44	0.89	0.11	0.15	0.09	46.8	0.11326	0.00499	0.36479	0.01737	42.80800	0.76967	0.38	1852.4	79.6	315.8	12.9	148.9	2.6
W3-641-45	1.92	0.14	0.12	0.29	106	0.06867	0.00343	0.20972	0.01089	45.14700	0.63185	0.27	888.8	103.2	193.3	9.1	141.2	2.0
W3-641-46	1.22	0.18	0.34	0.11	54.6	0.15425	0.00482	0.56383	0.01903	37.72200	0.48379	0.38	2393.6	53.2	454.0	12.4	168.7	2.1
W3-641-47	0.70	0.10	0.16	0.13	34.4	0.13937	0.00457	0.47600	0.01717	40.37100	0.60304	0.42	2219.4	56.8	395.3	11.8	157.7	2.3
W3-641-48	1.48	0.16	0.23	0.21	75.9	0.10768	0.00223	0.34800	0.00798	42.66200	0.41861	0.43	1760.5	37.9	303.2	6.0	149.4	1.4
W3-641-49	0.83	0.09	0.13	0.35	41.4	0.11101	0.00302	0.36519	0.01070	41.91100	0.45670	0.37	1816.0	49.4	316.1	8.0	152.0	1.6

注:比值单位为1。

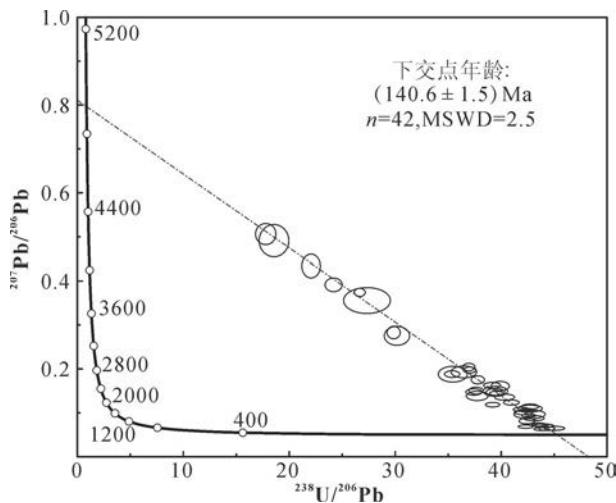


图 6 武山矿床层状矿体中白钨矿样品 U-Pb 年龄 Tera-Wasserburg 谱和图

Fig.6 Tera-Wasserburg diagram outlining the U-Pb ages for scheelite samples from the stratabound orebody in Wushan deposit

化较大,反映了不同部位成矿流体性质具有一定差异。层状矿体中白钨矿样品 Mo 含量很低,指示了低氧逸度成矿流体;其他矿化类型中白钨矿的 Mo 含量较高,对应不同程度的高氧逸度流体 Eu 异常一般被认为能够指示其成矿流体的氧逸度特征,正/负 Eu 异常分别对应氧化和还原环境(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Song et al., 2014),但这在白钨矿中不完全绝对,因为在还原矽卡岩型白钨矿中也观察到负 Eu 异常(Miranda et al., 2022),甚至一颗白钨矿中可同时具有正负 Eu 异常(Song et al., 2021),

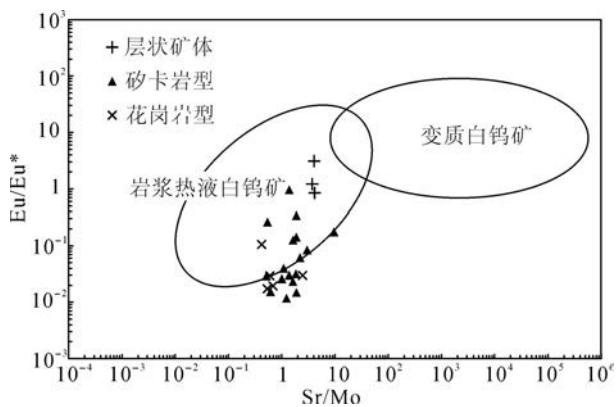


图 7 武山矿床白钨矿 Eu/Eu*-Sr/Mo 图解(底图据 Poulin et al., 2018)

Fig. 7 Eu/Eu*-Sr/Mo for scheelite of Wushan deposit(base map after Poulin et al., 2018)

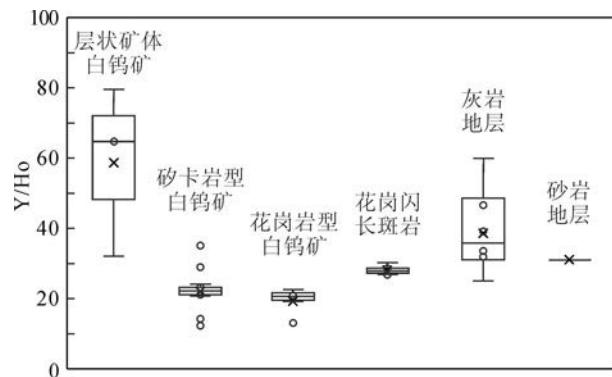


图 8 武山矿床白钨矿及其他单元 Y/Ho 比值(地层数据来源东前,2015)

Fig.8 Y/Ho in scheelite and other geologic unit (date of stratum after Dong, 2015)

岩浆流体中的 Eu 异常可能还继承于侵入体 Eu 异常特征(Drake et al., 1975; Baker et al., 2004),此外白钨矿正 Eu 异常还可能与流体-岩石作用导致的矿化流体 pH 值的局部减小有关(Brugger et al., 2008)。武山层状矿体白钨矿为明显正 Eu 异常(图 5),其他矿体白钨矿则同时具有正、负 Eu 异常(图 5a-d),这结果与据 Mo 含量指示的流体氧化还原性质不具有很好相关性,也区别于与成矿有关的花岗闪长斑岩弱负 Eu 异常,暗示较强的水岩反应导致了层状矿体和局部的矽卡岩、花岗岩型钨成矿流体 pH 值的减小,从而反映出白钨矿的正 Eu 异常。因此,综合白钨矿中 Mo 含量和 Eu 异常特征,指示了层状矿体钨成矿流体具有低氧逸度和稍低 pH 值的特征,层状矿体中存在同期沉淀出大量的自形粗粒黄铁矿,是该矿化部位的流体处于还原和偏酸性环境下而沉淀的产物;而矽卡岩型、花岗岩型钨成矿流体氧逸度和 pH 值均不稳定。上述还揭示了在一个矿床同一成矿阶段的不同部位成矿流体的性质可能有较大差异,白钨矿内普遍发育的环带也反映了矽卡岩型矿钨成矿流体性质随着时间的振荡变化。

Einaudi 等(1981)提出在围岩为含碳沉积岩的矽卡岩矿床中,成矿流体会交代含碳地层使其氧逸度降低,在长江中下游成矿带鄂东南付家山矽卡岩型钨铜矿床含碳地层造成流体偏还原从而控制钨矿化(纪云昊等,2019)。武山层状矿体的主要赋存地层为黄龙组,区域上黄龙组顶部为厚 1~3 m 的碳质灰岩,而在矿区一定范围内该层被含碳含方解石脉的角砾岩带所取代,此外,黄龙组底部为不整合而且普遍发育层滑断裂和伴生的角砾岩叠加带(图 2a、

c),为流体交代围岩提供了有利条件,矿区范围内黄龙组上段常见一层厚约30~50 m的大理岩化带,是流体对围岩萃取留下的热蚀变产物,这些都符合层状矿体含钨成矿流体同时来自岩浆水和围岩的特征。

5.2 钨的成矿时代及其对层状矿体成因的指示意义

武山铜(钨)矿床与武山花岗闪长斑岩岩株有成因关联,以往发表的花岗闪长斑岩中锆石SIMS U-Pb年龄有:(144.6±3.9) Ma(Ding et al., 2006)、(146.2±1.2)~(146.6±1.0) Ma(Li et al., 2010),花岗闪长斑岩中锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄有(148±1.0) Ma(Yang et al., 2011)、(141.9±2.9) Ma(Wang et al., 2013)、(148.4±2.7) Ma(Yang et al., 2014)。此外,Yang等(2011)还报道了其他侵入体的形成年龄,如石英闪长玢岩中锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄为(145.4±0.9) Ma,基性岩脉中锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄为(142.6±1.0) Ma、(143.6±0.9) Ma,表明武山矿床岩浆侵入活动发生在148~141 Ma。李进文等(2007)对4件含铜蚀变花岗闪长斑岩和1件采自Ⅷ号矿体含铜矽卡岩中的辉钼矿进行了Re-Os同位素年龄测试,模式年龄变化于(145.7±2.0) Ma~(144.0±1.8) Ma,等时线年龄为(146.2±2.6) Ma,表明武山矽卡岩型矿化与斑岩型矿化时间相同,且与成岩年代吻合。

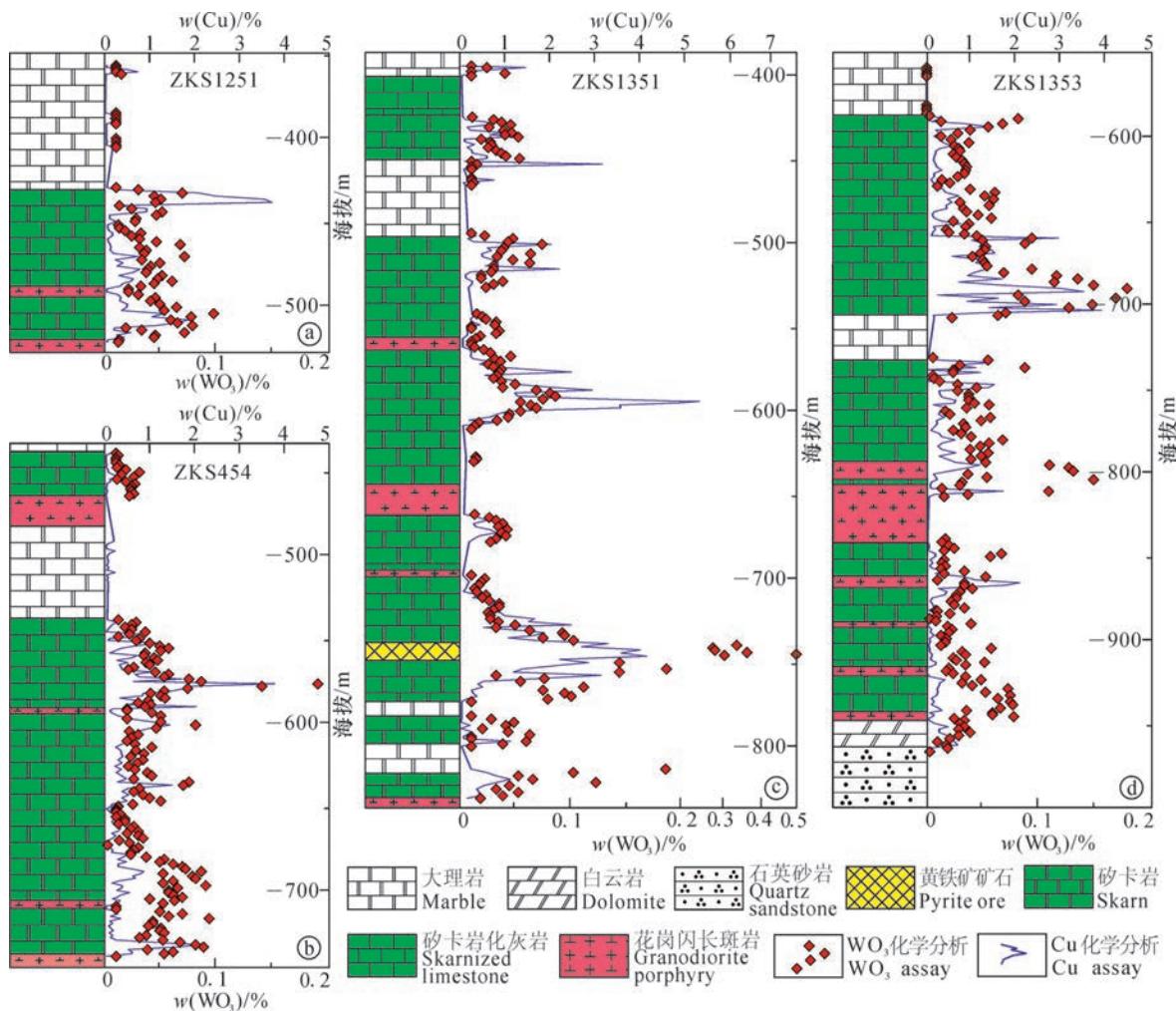
U-Pb测年的前提是白钨矿含有相对高浓度的U元素(Li et al., 2023),然而,U也可能以富U矿物微小包裹体的形式存在于白钨矿结构中,限制了白钨矿U-Pb地质年代的应用,或可能产生地质意义不大的年龄数据。通常当氧逸度降低会导致U⁶⁺稳定络合物阳离子转变为U⁴⁺,从而进入其他矿物中,而武山白钨矿中U含量大致与Mo含量呈负相关,暗示U含量主要受流体氧逸度的影响。武山白钨矿U含量与REE总量虽然不完全相关,但高w(U)(大于5×10⁻⁶)与正Eu异常关联极好,而且U含量明显控制了能够指示成矿流体性质的白钨矿稀土模式形状(图5),反映白钨矿中U主要来源于成矿流体,且赋存状态单一,即与REE一起进入白钨矿晶格中得以保存。并且层状型白钨矿具有明显高浓度的U(均值65.7×10⁻⁶),因此,本次可采用白钨矿U-Pb测年来揭示成矿年龄。

本次研究采自层状矿体的白钨矿U-Pb下交点年龄为(140.6±1.5) Ma(图6),与矽卡岩型和斑岩型铜矿体中辉钼矿Re-Os模式年龄在误差范围内存在重合,与前人测定的武山花岗闪长斑岩成岩年龄亦

存在重合,相比前人数据,本次获得的成矿年龄与九瑞矿集区其他大型矿床成矿年龄更为接近,如城门山大型铜矿床辉钼矿Re-Os等时线年龄为(140±2) Ma(吴良士等,1997)、辉钼矿Re-Os模式年龄为(142.3±2.3) Ma(Mao et al., 2006),丰山洞大型金铜矿床辉钼矿Re-Os模式年龄为(144.3±2.1) Ma(Mao et al., 2006)。长江中下游成矿带鄂东南、安庆、铜陵矿集区大型Cu-Au-Fe矿床成矿时代分别为142.9~138 Ma、141.6~137.3 Ma、144.9~135.5 Ma(李进文等,2007),本文获得的成矿时代与以上矿集区的成矿时代亦更为接近,说明测年结果可靠。由此,武山层状矿体、矽卡岩与花岗闪长斑岩中的钨矿化属于区域上早白垩世岩浆侵入活动有关的同一成矿事件,其矿化类型的不同是由于含矿流体在不同部位发生不同性质的流体演化作用所致。本次用于原位LA-ICP-MS U-Pb同位素年龄测试的白钨矿来自层状矿体含钨黄铜矿矿石(图3a),白钨矿与黄铜矿常紧密共生,并可见白钨矿被黄铜矿所交代(图3h),并且在矽卡岩型、花岗岩型矿石中也可见白钨矿被黄铜矿、闪锌矿、方铅矿交代(图4),这表明层状矿体白钨矿的年龄除了直接指示成钨时代,也为层状矿体铜多金属矿产成矿时代提供了可靠信息,指示了长江中下游成矿带层状矿体中金属矿产是在早白垩世发生的一次聚集沉淀,并与成矿带存在的同期中酸性岩浆侵入活动密切相关。层状矿体成因的确定将更准确地指导层状-矽卡岩-斑岩成矿系统的找矿勘查,即应重点围绕中酸性侵入岩内外接触带,而不是直接针对石炭系黄龙组与泥盆系的不整合面开展勘查工作。

5.3 钨矿化与铜矿化的关系

武山矿床白钨矿在不同类型的铜矿石中均产出,部分达到了工业品位,在各类型矿石中,WO₃与Cu的品位均呈现一定的相关性。对钻孔中岩芯化验结果按标高进行统计,自-400 m标高左右出现钨矿化开始,WO₃与Cu的品位相关程度随深度增加而逐渐变大(图9a~c),-600 m至-700 m区段相关程度最强(图9b~d);至-900 m开始相关程度骤然降低,无相关性,对应的品位数值显示,WO₃品位开始增大,而Cu的品位降低(图9d),从侧面揭露了由深向浅,钨、铜由分离至共生再到分离的现象。这一特点与铜(钨)矿体特征在空间上吻合,即从矿体特征来看,铜钨矿体多与铜矿体在空间上呈渐变接触关系,并多处于在其深部(图2b~d)。受接触带和地层岩性

图9 武山矿床钻孔中 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{WO}_3)$ 关系Fig.9 Content of $w(\text{Cu})$ and $w(\text{WO}_3)$ of core drill samples in Wushan deposit

限制,武山矽卡岩型矿体大多赋存在-1000 m标高以上,而斑岩型矿体也往往形成在内接触带,与矽卡岩分布特征一致,层状矿体受黄龙组层间控制,远离岩体仍有一定的延伸,目前控制深度也大多在-1200 m标高。结合含铜钨黄铁矿矿石中存在其他类型未发现的浸染状白钨矿(图3d、e),以含铜钨黄铁矿为主的层状矿体具有较其他类型矿体更稳定、更高的钨品位(层状矿体 WO_3 平均品位最高可达 0.82%),和图9c中 ZKS1351 孔含铜黄铁矿矿石中钨品位显著增加等事实,结合前面讨论,推测正是由于含钨岩浆流体与位于矿区深部的黄龙组顶部碳质灰岩发生较强的水岩反应,导致层状矿体钨矿及少部分矽卡岩型钨矿(例如本文产于黄龙组附近的W1-596矽卡岩样品)的成矿流体性质发生了改变,如更还原或pH降低,并且有利于白钨矿和黄铁矿从流体中晶出,形

成含铜钨黄铁矿矿石;同时,黄龙组底部为五通组石英砂岩,是成矿流体很好的屏蔽层,使得成矿流体充分地在深部黄龙组层位发生交代和矿质沉淀,也更有利有钨等成矿元素在该层位的富集,形成了“上铜下钨”的现象。

武山铜(钨)矿床层状与矽卡岩型矿体空间形态与花岗闪长斑岩岩株密不可分,岩体到围岩的蚀变矿物分带特征指示岩株为流体来源方向;武山矿床不同类型黄铁矿 S、Pb 同位素显示物质来源于深部地幔和下地壳,其中部分硫来源于地层,流体包裹体的研究也表明属于典型的岩浆热液演化特征(东前, 2015);前人大量的研究已表明武山矿床铜矿的成矿作用主要与区内燕山期壳慢混源的中酸性岩浆侵入活动密切相关,区内已有的花岗闪长斑岩地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素研究表明,武山花岗质岩浆是由

拆沉的下地壳岩石混和较高比例的地幔物质熔融形成(蒋少涌等,2008)。从武山矿床特征来看,钨矿与铜矿受相同的地质因素控矿,钨与铜矿化类型相似,即在层状、矽卡岩型矿体中均同时发育铜、钨矿化,花岗闪长斑岩中发育斑岩型铜矿化和花岗岩型钨矿化,白钨矿与硫化物存在密切关联,结合白钨矿元素地球化学行为、白钨矿 U-Pb 同位素年代,综合指示了钨矿与铜矿成矿作用和物质来源一致,即同属于与早白垩世中酸性岩浆侵入活动有关的斑岩-矽卡岩成矿体系。

5.4 区域钨矿床分布特征

九瑞矿集区钨矿化并非个例,除了武山矿床之外,位于矿集区北部的东雷湾矽卡岩型铜钨钼矿床和通江岭斑岩-矽卡岩型铜(钨)矿床也发育钨矿化(图 1b)。东雷湾矿床成矿条件与武山类似,矿体赋存在花岗闪长斑岩岩株与下三叠统周冲村组(T_{1z})碳酸盐岩接触带部位,铜、钨、钼均形成工业矿体,但规模均为小型,目前已控制矿体赋存标高在+240 m 至-120 m 之间,矿化类型均为矽卡岩型。通江岭矿床产出于花岗闪长斑岩与中二叠统茅口组(P_{2m})碳酸盐岩的内、外接触带,已控制矿体赋存标高在 0 至-1000 m,钨矿化类型为花岗岩型、矽卡岩型。这 2 个矿床成岩成矿年龄集中在 143~142 Ma(贾丽琼等,2015;王先广等,2019),与武山矿床时间范围一致,东雷湾、通江岭矿床具有上铜下钨的矿化分带,但其形成机制与武山矿床是否相同还有待进一步工作。九瑞矿集区更多的铜(金)矿床目前还未见钨矿化,如位于矿集区南部城门山大型铜矿床目前平均勘查深度在 -500 m,还未见钨矿化体,矿集区西北端丰山洞大型铜多金属矿床也未见钨矿化,其他具有一定规模的铜矿床如宝山中型铜矿床、丁家山小型铜金矿床、洋鸡山金矿均还未见钨矿化,在区域上存在明显的钨矿化差异分布。

武山等矿床深部钨矿化的发现,进一步指示了在九瑞铜(金)矿集区具有良好的钨矿找矿潜力,在九瑞矿集区铜(钨)矿床中已知钨矿化往往发生在铜矿床的中深部。虽然就目前勘查资料在多数矿床暂未发现钨矿化,但在九瑞矿集区已知铜矿床的深部仍是找(含)钨矿体的主要位置。本文推测,受中酸性侵入岩体与含碳质碳酸盐岩接触带及黄龙组层间控制的含铜黄铁矿矿体是综合勘查高品位钨矿的重点位置,这种规律可用于以后类似地区的找矿勘查。

6 结 论

(1) 武山层状矿体含钨黄铜矿矿石中的白钨矿原位 LA-ICP-MS U-Pb 同位素年龄测试结果为 (140.6 ± 1.5) Ma, 直接厘定了钨矿的成矿时代。根据矿物先后产出关系,推断武山层状矿体中 Cu、Pb、Zn 等金属矿产成矿时代为早白垩世,可以为长江中下游乃至华南地区同类型矿床成因提供参考。

(2) 从白钨矿角度证实层状矿体是矽卡岩型成矿系统的重要组成部分,层状矿体中白钨矿与矽卡岩型、花岗岩型白钨矿相比具有明显不同的低 Mo 含量,结合围岩和矿体地质现象、层状矿体中白钨矿正 Eu 异常和与围岩相近的高 Y/Ho 值,反映了层状矿体钨矿成矿流体特有的低氧逸度特征,推测是流体充分交代了黄龙组顶部富含碳的碳酸盐岩导致流体性质的明显改变,并且更有利于白钨矿和黄铁矿的沉淀,从而在层状或部分矽卡岩型矿体中形成富钨的黄铁矿矿石。

致 谢 野外调查和样品采集工作得到了江铜集团武山铜矿周建华总工以及彭康、刘鑫工程师的帮助和支持,CL 拍照工作得到了中国地质科学院地质研究所施彬老师的帮助,审稿专家给论文提出了许多建设性的意见,谨此致谢。

References

- Baker T, Achterberg E V, Ryan C G and Lang J R. 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit[J]. Geology, 32(2):117-120.
- Bau M and Moeller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. Mineralogy and Petrology, 45(3): 231-246.
- Brugger J, Bettoli A, Costa S, Lahaye Y, Bateman R, Lambert D and Jamieson D. 2000. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence[J]. Mineralogical Magazine, 64(5): 891-903.
- Brugger J, Etschmann B, Pownceby M, Liu W, Grundler P and Brewe D. 2008. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid-rock interaction in gold deposits[J]. Chemical Geology, 257:26-33.
- 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 of Edinburgh, 83(1-2): 317-326.
- Chang Y F, Liu X P and Wu Y C. 1991. The copper-iron belt of the

- Lower and Middle Reaches of the Changjiang River[M]. Beijing: Geological Publishing House. 379p(in Chinese).
- Chew D M, Petrus J A and Kamber B S. 2014. U-Pb LA-ICPMS dating using accessory mineral standards with variable common Pb[J]. *Chemical Geology*, 363: 185-199.
- Cui B, Yang M Y and Zhan C Y. 2002. Research genetic mineralogy of pyrite for North ore zone of Wushan copper deposit[J]. *Geology and Prospecting*, 38(5): 44-48(in Chinese with English abstract).
- Ding X, Jiang S Y, Zhao K D, Nakamura E, Kobayashi K, Ni P, Gu L X and Jiang Y H. 2006. In-situ U-Pb SIMS dating and trace element (EMPA) composition of zircon from a granodiorite porphyry in the Wushan copper deposit, China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 86(1-2): 29-44.
- Dong Q. 2015. Characteristics and genesis of the Wushan copper deposit, Jiangxi Province[D]. Supervisor: Du Y S. Beijing: China University of Geosciences. 144p(in Chinese with English abstract).
- Drake M J and Weill D F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: An experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39: 689-712.
- Einaudi M T, Meinert L D and Newberry R J. 1981. Skarn deposits[J]. *Economic Geology* 75th Anniversary Volume, 317-391.
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H and Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 94(3): 423-437.
- Gu L X, Zaw K, Hu W X, Zhang K J, Ni P, He J X, Xu Y T, Lu J J and Lin C M. 2007. Distinctive features of Late Paleozoic massive sulfide deposits in South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 31: 107-138.
- Hsu L C and Galli P E. 1973. Origin of the scheelite-powellite series of minerals[J]. *Econ. Geol.*, 68(5): 681-696.
- Hua R M and Wang D H. 2012. Clarification of some basic concepts concerning the granite-related mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 31(1): 165-175(in Chinese with English abstract).
- Huang E B, Zhang N T and Luo Z S. 1990. The genesis of the Chengmenshan and Wushan copper deposits[J]. *Mineral Deposits*, 9(4): 291-300, 308(in Chinese with English abstract).
- Ji Y H, Xie G Q, Zhu Q Q, Sun X F and Li X H. 2019. Influence of carbonaceous strata on skarn tungsten deposits: A case study of Fujishan deposit in eastern Hubei Province[J]. *Mineral Deposits*, 38 (4): 917-934(in Chinese with English abstract).
- Jia L Q, Yang D, Xu W Y, L Q T, Yang Z S, Mo X X and Wang L. 2015. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating of the Dongleiwang skarn Cu polymetallic deposit in the Jiujiang-Ruichang ore concentration area of Jiangxi Province and its geological significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 36(2): 177-186(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Li L, Zhu B, Ding X, Jiang Y H, Gu L X and Ni P. 2008. Geochemical and Sr-Nd-Hf isotopic compositions of granodiorite from the Wushan copper deposit, Jiangxi Province and their implications for petrogenesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1679-1690(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Sun Y, Sun M Z, Bian L Z, Xiong Y G, Yang S Y, Cao Z Q and Wu Y M. 2010. Reiterative fault systems and superimposed mineralization in the Jiurui metallogenic cluster district, Middle and Lower Yangtze River mineralization belt, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(9): 2751-2767(in Chinese with English abstract).
- Jugo P J, Luth R W and Richards J P. 2005. An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1.0 GPa[J]. *Journal of Petrology*, 46(4): 783-798.
- Kong F B, Jiang S Y, Xu Y M, Zhu Z Y, Qian H and Bian L Z. 2012. Submarine hydrothermal exhalation with superimposed magmatic-hydrothermal mineralization in the Wushan copper deposit, Jiangxi Province: Constraints from geology, ore texture and ore deposit geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3929-3937 (in Chinese with English abstract).
- Laznicka P. 2006. Giant metallic deposits: Future sources of industrial metals[M]. Berlin: Springer Verlag. 732p.
- Li J W, Li X H, Pei R F, Mei Y X, Wang Y L, Qu W J, Huang X B and Zang W S. 2007. Re-Os Age of molybdenite from the southern ore zone of the Wushan copper deposit, Jiangxi Province, and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(6): 801-807 (in Chinese with English abstract).
- Li M J. 2019. New discoveries of deep prospecting in Wushan copper deposit and its genesis[J]. *Metal Mine*, (12): 135-144(in Chinese with English abstract).
- Li W, Xie G Q, Mao J W, Cook N J, Wei H T, Ji Y H and Fu B. 2023. Precise age constraints for the Woxi Au-Sb-W deposit, South China[J]. *Econ. Geol.*, 118(2): 509-518.
- Li X H, Li W X, Wang X C, Li Q L, Liu Y, Tang G Q, Gao Y Y and Wu F Y. 2010. SIMS U-Pb zircon geochronology of porphyry Cu-Au-(Mo) deposits in the Yangtze River Metallogenic Belt, eastern China: Magmatic response to Early Cretaceous lithospheric extension[J]. *Lithos*, 119(3-4): 427-438.
- Li X H, Li Z X, Li W X, Wang X C and Gao Y. 2013. Revisiting the “C-type adakites” of the Lower Yangtze River Belt, central eastern China: In-situ zircon Hf-O isotope and geochemical constraints[J]. *Chemical Geology*, 345: 1-15.
- Li Y, Li J W, Li X H, Selby D, Huang G H, Chen L J and Zheng K. 2017. An Early Cretaceous carbonate replacement origin for the Xinqiao stratabound massive sulfide deposit, Middle-Lower Yangtze metallogenic belt, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 80: 985-1003.
- Li Y, Selby D, Li X and Ottley C J. 2018. Multisource metals enriched by magmatic-hydrothermal fluids in stratabound deposits of the Middle-Lower Yangtze River metallogenic belt, China[J]. *Geology*, 46(5): 391-394.
- Li Y, Yuan F, Jowitt S M, Li X L, Zhou T F, Wang F Y and Deng Y F.

2023. Combined garnet, scheelite and apatite U-Pb dating of mineralizing events in the Qiaomaishan Cu-W skarn deposit, eastern China[J]. *Geoscience Frontiers*, 14(1): 101459.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Gunther D, Xu J, Gao C G and Chen H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257: 34-43.
- Liu Y S, Gao S, Hu Z C, Gao C G, Zong K Q and Wang D B. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons of mantle xenoliths[J]. *Journal of Petrology*, 51: 537-571.
- Ludwig K R. 2012. User's Manual for Isoplot Version 3.75-4.15: A geochronological toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley Geochronology Center: Special Publication. 4, 71p.
- Mao J W, Wang Y T, Lehmann B, Yu J J, Du A D, Mei Y X, Li Y F, Zang W S, Stein H J and Zhou T F. 2006. Molybdenite Re-Os and albite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Cu-Au-Mo and magnetite porphyry systems in the Changjiang valley and metallogenic implications[J]. *Ore Geology Reviews*, 29: 307-324.
- Mao J W, Xie G Q, Duan C, Pirajno F, Ishiyama D and Chen Y. 2011. A tectono-genetic model for porphyry-skarn-stratabound Cu-Au-Mo-Fe and magnetite-apatite deposits along the Middle-Lower Yangtze River Valley, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 43 (1): 294-314.
- Mathieson G A and Clark A. 1984. The Cantung E zone scheelite skarn orebody, tungsten, Northwest Territories: A revised genetic model[J]. *Econ. Geol.*, 79: 883-901.
- Meinert L D. 1993. Igneous petrogenesis and skarn deposits[J]. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40: 569-583.
- Meng L Y, Huang X D, Huang E B and Zhang W X. 1982. The characteristics of the sulfur isotopic composition of Wushan copper deposits[J]. *Journal of Changchun Institute of Geology*, 8: 83-90(in Chinese with English abstract).
- Miranda A C R, Beaudoin G and Rottier B. 2022. Scheelite chemistry from skarn systems: Implications for ore-forming processes and mineral exploration[J]. *Mineralium Deposita*, 57: 1469-1497.
- Newberry R J and Swanson S E. 1986. Scheelite skarn granitoids: An evaluation of the roles of magmatic source and process[J]. *Ore Geology Reviews*, 1(1): 57-81.
- Nie L Q, Zhou T F, Fan Y, Zhang Q M, Zhang M, Wang L H and Ge J. 2016. First discovery of a tungsten deposit in North of Luzong orefield along Middle-Lower Yangtze River valley metallogenic belt[J]. *Mineral Deposits*, 35(5): 999-1010(in Chinese with English abstract).
- Northwest Jiangxi Team of Jiangxi Bureau of Geology and Minerals Resources. 2018. Resource reserves verification report of deepening on Wushan copper deposit in Ruichang County, Jiangxi Province[R]. Jiujiang: No.2 Geological Team of Jiangxi Bureau of Geology. Unpublished report. 322p(in Chinese).
- Pan Y M and Dong P. 1999. The Lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, east central China: Intrusion- and wall rock-hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn, Pb, Ag deposits[J]. *Ore Geology Reviews*, 15: 177-242.
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R and Chinery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials[J]. *Geostandards Newsletter*, 21: 115-144.
- Poulin R S, Kontak D J, McDonald A, Beth M and McClenaghan B M. 2018. Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace-element REE chemistry[J]. *The Canadian Mineralogist*, 56 (3): 265-302.
- Reinhardt N, Gerdes A, Beranoaguirre A, Frenzel M, Meinert L D, Gutzmer J and Burisch M. 2022. Timing of magmatic-hydrothermal activity in the Variscan Orogenic Belt: LA-ICP-MS U-Pb geochronology of skarn-related garnet from the Schwarzenberg District, Erzgebirge[J]. *Mineralium Deposita*, 57: 1071-1087.
- Sciuba M, Beaudoin G, Grzela D and Makvandi S. 2019. Trace element composition of scheelite in orogenic gold deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 55(6): 1-24.
- Song G X, Qin K Z, Li G M, Evans N J and Chen L. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou area, Anhui Province, eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99(2-3): 303-317.
- Song S W, Mao J W, Xie G Q, Jian W, Chen G H, Rao J F and Ouyang Y P. 2021. Petrogenesis of scheelite-bearing albitite as an indicator for the formation of a world-class scheelite skarn deposit: A case study of the Zhuxi tungsten deposit[J]. *Econ. Geol.*, 116(1): 91-121.
- Sun K K, Chen B and Deng J. 2019. Ore genesis of the Zhuxi supergiant W-Cu skarn polymetallic deposit, South China: Evidence from scheelite geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 107: 14-29.
- Tera F and Wasserburg G J. 1972. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 14(3): 281 - 304.
- Wang F Y, Liu S A, Li S G and He Y S. 2013. Contrasting zircon Hf-O isotopes and trace elements between ore-bearing and ore-barren adakitic rocks in central-eastern China: Implications for genetic relation to Cu-Au mineralization[J]. *Lithos*, 156-159: 97-111.
- Wang W B, Li W D, Dong P and Fu D X. 1994. The characteristics of REE in Wushan copper deposits, Jiangxi[J]. *Volcanology and Mineral Resources*, 15(1): 35-43(in Chinese with English abstract).
- Wang X G, Hu Z H, Huang Q Y, Yi W, Cheng G H, Hu L M and You W. 2019. Zircon U-Pb age of ore-forming magmatic rocks in the Tongjiangling copper-tungsten deposit in the Jiurui ore concentration area and its significance[J]. *Geology of China*, 46(4): 832-840 (in Chinese with English abstract).
- Wu L S and Zou X Q. 1997. Re-Os isotopic age study of the Chengmenshan copper deposit, Jiangxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 16(4): 376-381(in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Mao J W, Li R L, Zhang Z S, Zhao W C, Qu W J, Zhao C S

- and Wei S K. 2006. Metallogenic epoch and geodynamic framework of Cu-Au-Mo-(W) deposits in southeastern Hubei Province: Constraints from Re-Os molybdenite ages[J]. *Mineral Deposits*, 25 (1): 43-52(in Chinese with English abstract).
- Xu Y M, Jiang S Y, Zhu Z Y, Zhou W, Kong F B, Sun M Z and Xiong Y G. 2013. Geochronology, geochemistry and mineralogy of ore-bearing and ore-barren intermediate-acid intrusive rocks from the Jiurui ore district, Jiangxi Province and their geological implications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4291-4310(in Chinese with English abstract).
- Yang M G, Wang F N, Zeng Y, Lai X P, Huang S B and Zhou H. 2004. Metallogenic geology of metals in northern Jiangxi Province[M]. Beijing: China Land Press. 186p(in Chinese).
- Yang S Y, Jiang S Y, Li L, Sun Y, Sun M Z, Bian L Z, Xiong Y G and Cao Z Q. 2011. Late Mesozoic magmatism of the Jiurui mineralization district in the Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt, eastern China: Precise U-Pb ages and geodynamic implications[J]. *Gondwana Research*, 20(4): 831-843.
- Yang Y Z, Long Q, Siebel W, Cheng T, Hou Z H and Chen F. 2014. Paleo-Pacific subduction in the interior of eastern China: Evidence from adakitic rocks in the Edong-Jiurui district[J]. *The Journal of Geology*, 122: 77-97.
- Zhai Y S, Yao S Z, Lin X D, Zhou X N, Wan T F, Jin F Q and Zhou Y G. 1992. Fe-Cu (Au) metallogeny of the Middle Lower Changjiang Region[M]. Beijing: Geological Publishing House. 120p(in Chinese).
- Zhou T F, Nie L Q, Wang S W, Wang F Y and Zhang Q M. 2019. Tungsten deposits in the Middle-Lower Yangtze Metallogenic Belt, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3592-3608(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).
- 贾丽琼, 杨丹, 徐文艺, 吕庆田, 杨竹森, 莫宣学, 王梁. 2015. 江西九瑞地区东雷湾矽卡岩型铜多金属矿床锆石U-Pb和辉钼矿Re-Os年龄及其地质意义[J]. *地球学报*, 36(2): 177-186.
- 蒋少涌, 李亮, 朱碧, 丁昕, 姜耀辉, 顾连兴, 倪培. 2008. 江西武山铜矿区花岗闪长斑岩的地球化学和Sr-Nd-Hf同位素组成及成因探讨[J]. *岩石学报*, 24(8): 1679-1690.
- 蒋少涌, 孙岩, 孙明志, 边立曾, 熊永根, 杨水源, 曹钟清, 吴亚民. 2010. 长江中下游成矿带九瑞矿集区叠合断裂系统和叠加成矿作用[J]. *岩石学报*, 26(9): 2751-2767.
- 江西省地矿局赣西北大队. 2018. 江西省瑞昌市武山矿区(扩深)铜矿资源储量核实报告[R]. 内部报告. 322页.
- 孔凡斌, 蒋少涌, 徐耀明, 朱志勇, 钱汉东, 边立曾. 2012. 江西武山铜矿床海底喷流与岩浆热液叠加成矿作用:控矿地质条件、矿石结构构造与矿床地球化学制约[J]. *岩石学报*, 28(12): 3929-3937.
- 李进文, 李旭辉, 裴荣富, 梅燕雄, 王永磊, 屈文俊, 黄修保, 铁文栓. 2007. 江西武山铜矿南矿带辉钼矿Re-Os同位素年龄及其地质意义[J]. *地质学报*, 81(6): 801-807.
- 李明骏. 2019. 武山铜矿深部找矿新发现及成因[J]. *金属矿山*, (12): 135-144.
- 孟良义, 黄熏德, 黄恩邦, 张文学. 1982. 武山铜矿床硫同位素组成特征[J]. *长春地质学院学报*, 8: 83-90.
- 聂利青, 周涛发, 范裕, 张千明, 张明, 汪龙虎, 葛靖. 2016. 长江中下游成矿带庐枞矿集区新发现钨多金属矿床[J]. *矿床地质*, 35(5): 999-1010.
- 王文斌, 李文达, 董平, 傅德鑫. 1994. 江西武山铜矿稀土元素特征[J]. *火山地质与矿产*, 15(1): 35-43.
- 王先广, 胡正华, 黄秋芸, 易伟, 陈国华, 胡朗明, 游玮. 2019. 九瑞矿集区通江岭铜矿成矿岩浆岩锆石U-Pb年龄及意义[J]. *中国地质*, 46(4): 832-840.
- 吴良士, 邹晓秋. 1997. 江西城门山铜矿铼-锇同位素年龄研究[J]. *矿床地质*, 16(4): 89-94.
- 谢桂青, 毛景文, 李瑞玲, 张祖送, 赵维超, 屈文俊, 赵财胜, 魏世昆. 2006. 鄂东南地区Cu-Au-Mo-(W)矿床的成矿时代及其成矿地球动力学背景探讨:辉钼矿Re-Os同位素年龄[J]. *矿床地质*, 25 (1): 43-52.
- 徐耀明, 蒋少涌, 朱志勇, 周巍, 孔凡斌, 孙明志, 熊永根. 2013. 江西九瑞矿集区成矿与未成矿中酸性侵入岩年代学、岩石化学、矿物化学特征的异同及地质意义[J]. *岩石学报*, 29 (12): 4291-4310.
- 杨明桂, 王发宁, 曾勇, 赖新平, 黄水保, 周辉. 2004. 江西北部金属成矿地质[M]. 北京: 中国大地出版社. 186页.
- 翟裕生, 姚书振, 林新多, 周瑜若, 万天丰, 金福全, 周永桂. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律[M]. 北京: 地质出版社. 120页.
- 周涛发, 聂利青, 王世伟, 汪方跃, 张千明. 2019. 长江中下游成矿带钨矿床[J]. *岩石学报*, 35(12): 3592-3608.
- 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.

附中文参考文献

- 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社. 379页.
- 崔彬, 杨明银, 詹朝阳. 2002. 武山铜矿北矿带黄铁矿的成因矿物学研究[J]. *地质与勘探*, 38(5): 44-48.
- 东前. 2015. 江西武山铜矿床特征和成因[D]. 导师: 杜杨松. 北京: 中国地质大学(北京). 144页.
- 华仁民, 王登红. 2012. 关于花岗岩与成矿作用若干基本概念的再认识[J]. *矿床地质*, 31(1): 165-175.
- 黄恩邦, 张乃堂, 罗利生. 1990. 城门山、武山铜矿床成因[J]. *矿床地质*, 9(4): 291-300, 308.
- 纪云昊, 谢桂青, 朱乔乔, 孙孝峰, 李新昊. 2019. 含碳质地层对矽卡岩钨矿的影响——以鄂东付家山钨矿床为例[J]. *矿床地质*, 38 (4): 917-934.