

与花岗岩有关锡矿成岩成矿作用研究若干问题讨论*

袁顺达¹, 赵盼捞¹, 刘敏²

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

2 中国地质大学科学研究院, 北京 100083)

摘要 文章基于近年来大量典型锡矿床和成矿区带成岩成矿作用及高温高压实验研究成果, 对锡矿成矿年代学、成矿花岗岩类型、物质来源、源区物质的熔融条件及锡在岩浆中的存在形式、熔体-流体相间分配行为及热液流体中的存在形式等方面的研究进展及存在问题进行了系统综述, 指出: ① 锡石原位 U-Pb 测年已成为直接测定锡成矿年龄的有效手段, 近年来发展起来的多种矿石矿物 U-Pb 测年方法与传统蚀变矿物测年方法的结合, 将为研究锡多金属矿床多期次成矿作用叠加、矿集区内不同类型矿床成因联系及区域矿床组合模型的建立提供关键的年代学依据; ② 锡的富集成矿不仅与花岗质岩浆的高程度的结晶分异密切相关, 而且受源区组成及部分熔融条件的制约; ③ 全球锡多金属矿床的不均匀分布、与准铝质花岗岩有关锡矿的富集成矿机制以及各类复杂的锡-钨-铜-钼-铅-锌银多金属矿种组合差异及其金属元素富集机制亟待查明; ④ 已有的关于锡在花岗质熔体、热液流体相中的存在形式及两相间的分配行为的高温高压实验结果受锡与贵金属容器间合金效应的影响, 人工合成流体包裹体等新的实验方法的开发及 XAS 同步辐射和激光拉曼等原位分析技术的应用, 将为研究花岗岩浆-热液过程锡的迁移、富集及沉淀成矿机制提供更为直接、可靠的实验依据。

关键词 地质学; 锡矿; 关键矿产; 成岩成矿作用; 研究进展; 存在问题; 研究展望

中图分类号: P618.44

文献标志码: A

Some problems involving in petrogenesis and metallogenesis of granite-related tin deposits

YUAN ShunDa¹, ZHAO PanLao¹ and LIU Min²

(1 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Institute of Earth Sciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract

Tin is an essential critical mineral resource for global high-technology applications. Recently, the imbalance between the supply and the demand of tin resources is increasingly conspicuous. Currently, the metallogenesis and exploration of tin deposits have been widely received worldwide attention. Based on numerous previous studies on the petrogenesis and metallogenesis of typical tin deposits and metallogenic belts, as well as high-temperature and high-pressure experiments, we systematically reviewed the main advances and problems on the geochronology, the type of ore-bearing granites, the source of the magma, the conditions of partial melting, the species of tin in granitic magma and hydrothermal fluids and its partitioning behaviors between melt and fluid phases, and point out that ① in situ U-Pb dating of cassiterite has been demonstrated as a robust geochronometer for direct dating of tin mineralization, which, combined with the recent developed in situ U-Pb dating on other ore minerals

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41822304、41672095、41773041)和中央级公益性科研院所基本业务费专项资金(编号:KY1703)项目共同资助

第一作者简介 袁顺达, 1980年生, 博士, 研究员, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: shundayuan@cags.ac.cn

收稿日期 2020-05-29; 改回日期 2020-07-01。赵海杰编辑。

and traditional dating on altered minerals, will provide crucial evidences to identify multiple mineralizations of Sn-polymetallic deposits, to reveal the genetic link among the different type mineralization, and to set up the regional metallogenic models of Sn-polymetallic deposits; ② the enrichment of tin in ore-bearing granitic magma is not only related to the high degree of fractional crystallization, but also controlled by the source components and the P-T conditions of partial melting; ③ the mechanisms of the heterogeneous distribution of the tin deposits around the world, the tin enrichment mechanism of the tin deposits related subaluminous granites, and the various complex metal assemblages (such as Sn-W-Mo-Cu-Pb-Zn-Ag) and its enrichment mechanisms are still needed to be addressed; ④ the previous high P-T experimental results on the species of tin in granitic melt and hydrothermal fluid phases and the partitioning behavior between the two phases using double-capsule method are seriously affected by the alloying problems, and the development of new method of synthetic fluid inclusion and the application of in situ XAS and Raman spectroscopy will provide direct and reliable experimental evidences for better understanding the transportation, enrichment and precipitation of tin in the granitic magma-hydrothermal processes.

Key words: geology, tin deposit, critical mineral resource, petrogenesis and metallogenesis, advance, problem, prospect

锡是全球清洁能源、信息产业、航空航天及国防工业等诸多高新技术领域不可或缺的关键金属。近年来,全球锡资源的供需矛盾日益突出,如2015年美国锡资源的对外依存度达75%(蒋少涌等, 2020)。因而,锡矿成矿作用及找矿勘查是近年来国际矿床学关注的热点(Romer, 2014; 2015; 2016; Cheng et al., 2018; Mao et al., 2019)。锡矿是中国的优势矿产资源,储量和产量分别占全球23.4%和35.7%,主要集中在华南地区,且具有成矿时代跨度较大、矿化类型多样及矿种组合复杂的特点(Mao et al., 2019),因而,华南地区一直是研究全球锡成矿作用关注的重点地区。20世纪70~90年代期间,国际上针对花岗岩有关的锡矿开展过大量研究,对于花岗岩浆性质及演化对锡成矿作用的制约机制取得了一系列经典认识(Ishihara et al., 1977; Lehmann, 1982; 1990; Lehmann et al., 1989; Blevin et al., 1992)。过去二十年内,中国对成锡花岗岩的类型、锡矿成矿年代学、壳幔相互作用与锡成矿关系、钨锡成矿差异、区域构造演化与成矿、成锡花岗岩的地球化学及矿物学特征等方面取得了一系列重要进展(蒋少涌等, 2008; Li et al., 2007; Yuan et al., 2008a; 2018b; 2011; 2019; 华仁民等, 2010; 陈骏等, 2008; 2014; Hu et al., 2012a)。许多学者分别从南岭、华南、全国及全球等不同尺度就锡矿成矿背景、成矿年代学以及成矿花岗岩类型、矿物学和地球化学特征等方面的研究进展进行了系统总结(毛景文等, 2007; 彭建堂等, 2008; 蒋少涌等, 2008; 陈骏等, 2008; 王汝成等,

2008; 2017; Romer et al., 2014; 2016; 袁顺达, 2017; Mao et al., 2019; 李真真等, 2019)。由于95%以上的锡矿床直接或间接地与花岗岩浆热液作用相关(Lehmann, 1990; Duc-Tin et al., 2007),因而锡矿成矿作用与花岗质岩浆活动的时间关系、花岗岩的类型、锡在花岗质岩浆中的存在形式、熔-流体相间的分配行为及热液流体中的迁移形式是理解锡在岩浆-热液过程中富集成矿机制的关键。

作者在前人对锡成矿作用大量研究成果和工作的基础上,对锡矿成矿年代学、成锡花岗岩类型、锡在花岗质熔体和热液流体中的存在形式及两相间的分配行为等方面的研究进展及存在的问题进行了初步总结,以期推动锡矿成矿理论研究再上新的台阶。

1 锡矿成矿年代学

成矿年龄是联系成矿作用与各类成矿要素时间关系的重要依据。由于全球的原生锡矿床主要与复式花岗岩体或花岗质杂岩体相关,区域内往往经历过多期次的成岩成矿作用,因而锡矿成矿年龄的精确测定,对于构建区域成岩成矿的时间格架,进而深化矿床成因的认识,推动区域找矿勘查突破具有重要意义。以往,锡矿成矿时代主要依赖于与成矿有关花岗岩、各类蚀变矿物、辉钼矿及流体包裹体的同位素年龄来间接限定(Snee et al., 1988; 蔡明海等, 2006; Yuan et al., 2007; 杨宗喜等, 2008; 付建明等, 2009),在很大程度上推进了锡矿成因的研究。然

而,由于与锡成矿有关的花岗岩往往经历了高度分异的演化过程,通常发育高U锆石而难以获得可靠的U-Pb年龄;而受多期次岩浆活动的影响,蚀变矿物的同位素年龄指示的蚀变年龄并不一定能够代表锡成矿年龄;然而,辉钼矿Re-Os年龄可以有效指示成矿年龄,但一些矿床中远离岩体的层状锡石硫化物矿体,往往因为缺乏辉钼矿或其他适合测年的蚀变矿物,难以测定其形成年龄而导致在成因上长期存在争议。锡石是各类锡多金属矿床中最主要的矿石矿物,并且通常含一定量的U,因而是可以直接开展U-Pb测年的理想矿物。Gulson等(1992)较早尝试了锡石TIMS U-Pb同位素定年的工作,认为锡石具有直接开展U-Pb测年的重大潜力,但由于这种方法化学前处理流程较为复杂,实验过程中如有少量硫化物或富铅的流体包裹体混入,会引入高的普通铅而对实验结果产生严重影响,因而成功率较低,故在之后的十多年中未得到较为广泛的推广应用(刘玉平等, 2007; 袁顺达, 2007; Yuan et al., 2008a)。

笔者在已有锡石TIMS U-Pb测年工作的基础上(Yuan et al., 2008a),率先建立了锡石原位LA-MC-ICP-MS U-Pb测年的方法(袁顺达等, 2010; Yuan et al., 2011),成功解决了锡多金属矿床直接测年的难题。由于采用锡石LA-MC-ICP-MS原位U-Pb测年的方法,不仅可以避免传统TIMS方法繁琐的化学前处理流程,有效避免锡石晶体中包裹的硫化物及流体包裹体等引入的高普通铅,获得高效测年结果,而且可以获得高空间分辨率的年龄信息,因而得到了国内外广泛的推广应用(Zhang D L et al., 2014; Chen et al., 2014; Zhang R Q et al., 2017; Liu et al., 2018; Mao et al., 2020; Yang et al., 2020),为深化个旧、大厂和芙蓉等世界级超大型锡多金属矿床的岩浆热液成因提供了重要的年代学依据(Yuan et al., 2011; Guo et al., 2018a; 2018 b)。此外,锡石U-Pb年代学的研究对识别同一矿区多期次成矿事件及隐伏成矿岩体提供了重要的科学依据,如荷花坪地区存在晚三叠世钨成矿与晚侏罗世的锡成矿作用(Zhang R Q et al., 2015),湘东地区识别出晚侏罗世和早白垩世两期钨锡成矿事件(Xiong et al., 2020),而东南沿海西岭锡矿形成于早白垩世,与赋矿晚侏罗世花岗质岩存在明显时差(Liu et al., 2018),这些认识和发现对于区域找矿勘查部署具有重要指导意义。近年来,随着铌钽铁矿和黑钨矿LA-ICP-MS原位U-Pb测年方法的建立和推广运用(Smith et al.,

2004; Melcher et al., 2008; Deng et al., 2013; 2019; Che et al., 2015),为锡多金属成矿作用提供了多种直接测年的手段,将在解析这类矿床多期次成岩成矿叠加及精细的成矿时限的研究中发挥越来越重要的作用。

2 锡矿成矿花岗岩

由于全球超过95%的锡矿床直接或间接与花岗岩密切相关(Lehmann, 1990),因而花岗岩浆作用与锡成矿关系一直是花岗岩浆-热液成矿作用研究的重要内容,早在20世纪70年代就引起广泛关注,提出成锡矿的花岗岩主要为变沉积岩熔融的、经历高程度演化的、还原的S型或钛铁矿型花岗岩的经典认识(Ishihara, 1977; 1998; Blevin, 2003; Chappell et al., 1974; 2001)。随着研究的不断深入,一些锡矿床也被认为与I型花岗岩甚至中等氧化程度的I型花岗岩密切相关(Blevin et al., 1995; 1996)。近年来,中国学者对华南钨锡矿有关花岗岩的研究发现,华南地区一些锡多金属矿床与A型花岗岩具有密切成因联系(蒋少涌等, 2006; 毕献武等, 2008)。这些研究成果进一步丰富了锡矿成矿花岗岩类型的认识,但不同类型的花岗岩如何制约锡的富集成矿过程仍需开展深入研究。

从花岗岩的物源方面,早期的研究认为,成锡花岗岩的形成主要以陆壳重熔为主(Kelly et al., 1979; 王联魁等, 1982; Blevin, 1998; 陈骏等, 2008);而最近十余年来,针对中国华南地区大量锡矿床及相关花岗岩的研究显示,壳幔相互作用过程对中国华南多期次、大规模锡多金属成岩成矿作用具有重要控制作用(Li et al., 2007; Yuan et al., 2008b; 华仁民等, 2010; 胡瑞忠等, 2010; Wu et al., 2011; Zhao et al., 2012; Hu et al., 2012; 陈骏等, 2014),但壳幔相互作用对锡多金属矿床成岩成矿的制约机制、物质及能量的贡献等科学问题仍需要进一步探索。

从成锡花岗岩浆作用的锡富集机制方面,以往主流观点认为源区锡的富集贡献比较有限,而还原性花岗岩岩浆的高分异过程是锡富集成矿最关键的要素(Lehmann, 1982; 1987; Lehmann et al., 1989),这一认识长期以来对于全球花岗岩锡成矿潜力的评价具有重要意义,但对某些现象还不能给予较为合理的解释,例如,全球锡多金属矿床的不均匀分布,部分成矿省尺度中还原的高分异花岗岩形成大规模

钨矿而缺乏锡矿化(如中国南岭钨锡成矿省)等等。而近年来的研究显示,除还原的花岗岩浆高分异过程之外,源区组分及熔融过程对锡富集成矿亦具有重要控制作用(Romer et al., 2015; 2016; Yuan et al., 2019)。在部分熔融过程中,由于还原的钨锡成矿花岗岩源岩主要为变泥质岩类,白云母和黑云母是源岩中主要赋存钨锡的矿物,在相对低的熔融温度下(<750°C),发生以白云母脱水主导的低程度部分熔融过程有利于熔体中钨的富集,而在相对较高的温度(>800°C)下发生黑云母脱水主导的部分熔融过程则有利于熔体中锡的富集;并且,这样的富集过程在后续岩浆的高分异演化过程中得到放大,最终导致钨锡成矿的解耦(Yuan et al., 2019; Zhao et al., 待发表文章)。因而,源区及部分熔融过程对锡成矿的控制作用,可能是全球锡多金属矿床时空分布不均匀及成矿带尺度上钨锡解耦的重要原因,但部分熔融过程中不同矿物相的分解或残留对熔体有效提取钨锡的定量机制仍需要开展进一步深入研究。最近,Zhao等(待发表文章)初步开展了基于全球钨锡矿床的分布及变沉积岩熔融过程中钨、锡在不同矿物相与熔体间分配系数的定量模拟,将有望对部分熔融过程对钨锡成矿的制约提供重要依据。另外,这些研究也可以为深入研究与高分异花岗岩-伟晶岩有关的Li-Be-Nb-Ta矿,如中国川西至新疆长达2800 km的巨型伟晶岩型稀有金属成矿带,以及钨锡矿在时、空、成因上的耦合与解耦机制提供新的启示。

关于锡在花岗岩浆中的存在形式,已有研究表明由于 Sn^{2+} 比 Sn^{4+} 更为不相容(Lehmann, 1989),锡在岩浆中的价态对于不同性质岩浆的演化过程中锡的富集具有重要的控制作用,因而长期以来受到许多学者的广泛关注(Blevin et al., 1992; Blevin, 2004; Lehmann, 1990; Farges et al., 2006)。以往针对全球主要成矿带花岗岩的研究认为,在还原的(钛铁矿系列)花岗岩浆体系中,锡主要以 Sn^{2+} 形式存在,在岩浆结晶分异过程中难以进入Fe-Ti氧化物和黑云母等镁铁质矿物相中,而在残余熔体中富集并最终形成锡矿床;相比之下,在氧化的(磁铁矿系列)花岗岩浆中锡主要呈 Sn^{4+} ,在岩浆结晶分异过程中倾向于分配进入榍石、磁铁矿、帘石类及角闪石等Fe-Ti氧化物及镁铁质矿物相中,而难以在残余熔体中富集,这已成为经典花岗岩成矿理论的核心内容(Ishihara et al., 1977; Lehmann, 1990; Blevin et al.,

1992)。Ishihara (1998)和Blevin (2004)分别对太平洋东、西岸和澳大利亚东部不同类型矿床与花岗岩类型的关系研究表明,锡多金属矿床主要与钛铁矿系列花岗岩密切相关,而铜多金属矿床则主要与磁铁矿系列花岗岩有关,岩浆的分异程度和氧逸度对成矿金属组合具有重要控制作用(图1)。然而,尽管全球主要的锡矿床与还原型花岗岩具有密切的成因联系,但目前对花岗岩浆中锡存在形式的制约机制仍待深入研究。前人对花岗质熔体中锡的存在形式的认识主要基于熔体中锡石溶解度的研究,由于实验方法主要采用双贵金属套管法,导致在实验过程中难以避免合金效应而导致部分锡分配进入贵金属容器;当熔体中锡含量较高时,熔体组分会因高含量的锡加入而发生改变;另外,当实验体系流体相饱和时,锡部分进入流体相,这些因素均可以对不同物化条件下计算锡在熔体中的存在形式产生重要影响(Stemprok, 1990; Taylor et al., 1993)。为了有效避免锡与贵金属容器的合金效应及锡分配进入共存流体相等因素对实验结果的影响,Linnen等(1995)采用了锡石在水不饱和硅酸盐熔体内扩散的方式研究了氧逸度对锡石在硅酸盐熔体中溶解度的影响。结果显示,在850°C, 2 kbar, 水接近饱和条件下,锡在弱过铝质花岗质熔体中的溶解度随氧逸度从FMQ-0.84升至FMQ+1.5的过程中不断增加,且 $\log \text{SnO}_2$ 与 $\log f$

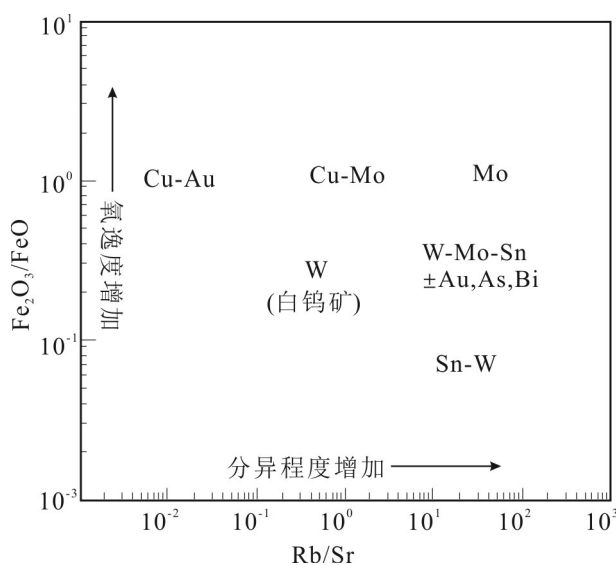


图1 花岗岩浆氧逸度、分异程度与金属矿种组合的关系(据 Blevin, 2003)

Fig.1 Relationships between the Oxidation and differentiation of granitic magma and metal assemblages (after Blevin, 2003)

(O_2)之间的斜率为 -0.5 ,认为熔体中锡主要以 Sn^{2+} 形式存在,而氧逸度从FMQ+1.5升至FMQ+3.12时,锡石在熔体中的溶解度基本独立于氧逸度,认为锡在熔体中主要以 Sn^{4+} 形式存在;而Farges等(2006)通过同步辐射XAS(该分析手段可原位分析研究晶体、气相物质、流体中离子结构和电子特征)分析认为,锡在熔体中的存在形式可能受熔体铝饱和指数(ASI)的影响更为显著,认为在过碱性熔体中,即使在FMQ缓冲条件下,锡在熔体中仍以 Sn^{4+} 形式存在,而在过铝质熔体中,即使 $f(O_2)>FMQ+2.4$ 时,锡在熔体中仍以 Sn^{2+} 形式存在。上述不同的实验研究之间得出的不同认识,可能与不同实验方法存在的缺陷有关,例如高氧逸度条件下锡在准铝至过铝质体系中较低,此时采用传统的电子探针分析方法测定的锡在熔体中的溶解度数据误差相对较大,难以有效识别锡石在不同氧逸度体系熔体中溶解度的差异。因而,在今后实验中,如果熔体中锡含量比较高时采用电子探针分析,而在熔体中锡的溶解度较低时,采用LA-ICP-MS分析将会获得更为可靠的实验数据;另外,实验过程中氧逸度控制点相对较少,难以有效揭示氧逸度对不同价态锡转变行为,今后的实验工作可以进一步对溶解度变化较小的氧逸度控制范围增加实验数据点,来有效限定氧逸度对锡在熔体中存在形式的控制作用。

总体来看,以往这些实验研究指示了过铝质、还原的花岗质熔体中锡主要以 Sn^{2+} 形式存在,这与全球范围内主要成锡花岗岩具有过铝质和还原的地球化学特征相一致。但对前面述及的少数与准铝质甚至是准铝质氧化的I型花岗岩有关的锡矿区,如澳大利亚塔斯马尼亚地区锡矿及中国芙蓉锡矿等,仍需要进一步明确花岗岩与锡矿的时、空、成因关系及锡在岩浆-热液演化过程中的富集机制。另外,全球范围内出现一些超大型-大型锡矿伴生有巨量的贱金属硫化物矿床的现象,如中国右江盆地周缘的个旧、大厂、都龙和白牛厂等超大型-大型锡多金属矿床以及南美的San Rafael超大型锡铜矿等。以往由于缺乏可靠的成矿年龄数据,其矿床成因长期存在争议(秦德先等,2014;杨宗喜等,2008;黎应书等,2009);近年来,大量高精度成岩成矿测年结果已经证实了这类矿床均为花岗岩浆热液成因(Guo et al., 2018a; 2018b),但岩浆-热液过程是如何导致地球化学行为差异显著的多种金属同时巨量富集成矿的机制仍有待深入研究。

3 锡在熔体-流体相间的分配行为

在岩浆挥发相的出溶过程中,成矿组分在熔体-流体相间的分配行为对于有效提取岩浆中的成矿组分、形成岩浆热液矿床具有重要控制作用,因而长期受到矿床学家的广泛关注(Hedenquist et al., 1994; Ulrich et al., 1999; Audétat et al., 2003; Halter et al., 2005; Zajacz et al., 2008)。锡在花岗质熔体与出溶流体相间的分配行为是理解与花岗岩有关的锡矿成因的重要依据。长期以来,前人采用高压釜内焊封的双贵金属套管作为实验容器,针对熔体碱质含量及铝饱和指数、氧逸度、溶液的Cl、F及HCl含量等,对锡在花岗质熔体与热液流体相间分配行为开展了一系列高温高压实验研究(Keppler et al., 1991; Wekrasov et al., 1980; Hu et al., 2008)。实验结果显示,锡在流体相与花岗质熔体相间的分配系数随熔体铝饱和指数的升高、溶液Cl及HCl含量的升高而升高,而体系中F含量对锡在流体相与熔体相间的分配系数影响较小;并根据锡在流体-熔体相间的分配系数与溶液中Cl含量的线性关系,初步推测还原条件下溶液中锡可能主要以 $SnCl_2$ 的形式存在(Keppler et al., 1991; Hu et al., 2008)。然而,在上述实验过程中,由于锡在硅酸盐熔体内扩散较为缓慢,且易于与贵金属容器间产生合金效应,导致较短的实验周期难以达到锡在硅酸盐熔体内的扩散平衡,而较长的实验周期会导致大量锡分配进入贵金属容器,而在淬火过程中溶解在溶液中的锡亦容易发生再沉淀进入贵金属容器壁,导致整个实验体系流体-熔体相间难以保持封闭体系,所测定的锡在流体-熔体相间分配系数可能远低于真实值。目前,在已经发表的与地质条件相近的实验体系中流体-熔体相间锡的分配系数多小于1(图2),且数据较为离散、重现性较差(Nekrasov et al., 1980; Keppler et al., 1991; Hu et al., 2008)。一些学者基于这些有限的流体-熔体相间的分配系数数据,提出在花岗质熔体-流体相间分配过程中,锡倾向于进入熔体相(Keppler et al., 1991; Duc-Tin et al., 2007; Schmidt, 2018; Schmidt et al., 2020),认为花岗岩浆难以分异出富锡的流体,锡矿成矿机制可能是热液流体对已经结晶的花岗岩交代作用过程中破坏花岗岩中富锡的镁铁质矿物或副矿物释放锡并最终沉淀成矿(Linnen, 1998; Blevin, 2019; Schmidt et al., 2020)。

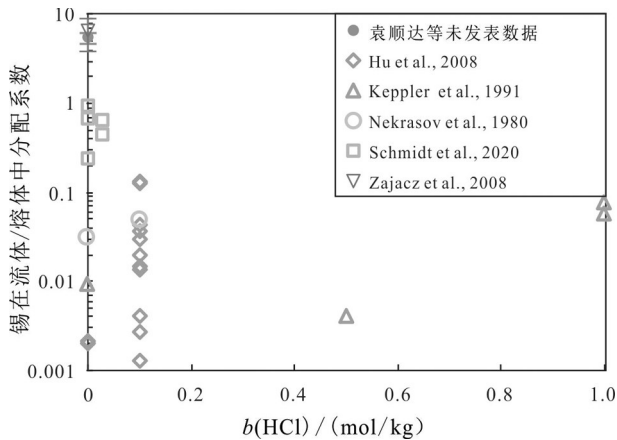


图2 800°C, 150 MPa及 $f(\text{O}_2)=\text{NNO}$ 条件下锡在流体-熔体相间分配系数实验结果(据袁顺达等,待发表)

Fig. 2 Experimental results of partitioning coefficients of Sn between fluid and melt at 800°C, P=150 MPa, $f(\text{O}_2)=\text{NNO}$ (after Yuan et al., unpublished). Previous experimental results of the partitioning coefficient of Sn under similar condition are shown for comparison

过去二十年里,随着LA-ICP-MS对单个包裹体微量组分原位分析技术的不断发展,部分学者已经通过对自然体系共存的熔体包裹体和流体包裹体成分的分析,来计算成矿元素在流体-熔体相间的分配系数(Audétat et al., 2003; Zajacz et al., 2008)。Zajacz等(2008)对锡成矿体系内共生的熔体包裹体和流体包裹体单个包裹体成分的LA-ICP-MS分析结果显示,自然样品中锡在流-熔体相间分配系数可以高达42;另外,Audetat (2008)的研究亦显示,成锡矿的岩浆热液体系中初始流体锡含量明显高于贫岩岩浆热液体系。这些研究均指示,成锡矿的花岗岩浆在演化过程中是可以分异出富锡的成矿流体的。最近,笔者采用了新的合成流体包裹体方法与LA-ICP-MS单个包裹体成分分析技术结合,初步开展了锡在花岗质熔体-流体相间分配行为的实验研究,可以有效克服传统双贵金属套管法高温高压实验出现的锡在熔体内扩散不平衡、合金效应以及溶解物质淬火再沉淀等因素的影响。实验结果显示,笔者获得的锡的分配系数较前人相同条件下的数据高1~2个数量级,而与自然样品相近条件下测定的分配系数接近(图2,袁顺达等,待发表),初步为富锡的花岗岩浆能直接分异出富锡流体形成岩浆热液型锡矿提供了直接的实验依据。但制约熔体-流体相间锡的分配行为的影响因素仍需开展系统、深入的实验研究,以便于更好的应

用于自然条件花岗岩浆作用与锡成矿关系的研究。

4 锡在热液流体中的迁移形式

锡在热液流体中的迁移形式对热液流体中锡的富集过程及沉淀机制的认识具有重要意义(Wilson et al., 1990)。长期以来,人们主要是通过高温高压条件下,热液流体中锡石溶解度实验的研究来间接计算锡在热液流体中的迁移形式。通常,锡石溶解度的实验主要采用焊封的双贵金属管为反应容器,内管内为缓冲体系,外管内为反应体系,将反应容器置于冷封式高压釜在高温高压下使体系达到反应平衡,淬火测定溶液中锡的含量即为溶解度(Wilson et al., 1990)。Pabalan (1986)在200~350°C、饱和蒸气压条件下对锡石溶解度实验的研究认为,锡矿床成矿热液中锡应该主要以 Sn^{2+} 形式迁移;Kovalenko等(1986)也认为岩浆期后热液阶段超临界流体中锡应以 Sn^{2+} 形式为主导。为了更好的理解氧逸度对锡在热液流体中溶解度的影响,Wilson等(1990)在400~700°C, 1.5 kba及NNO和HM 2个氧逸度缓冲条件下,系统开展了锡石在含HCl的超临界流体中的溶解度实验,认为锡在含HCl超临界流体中主要以氯的络合物形式迁移,温度、氧逸度及溶液pH值对锡石的溶解度具有重要影响,此外,在NNO缓冲条件下,锡在溶液中主要以 Sn^{2+} 形式存在,而在HM缓冲条件下,锡在溶液中则主要以 Sn^{4+} 形式存在。然而,Wilson等(1990)在氧逸度与温度关系图中(图3)计算出的热液流体中 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}=1$ 的界限远高于HM缓冲体系几个数量级,从图3中反映的结果看,氧逸度在HM缓冲体系以上的很大范围内 Sn^{2+} 仍是热液流体中锡的主要存在形式,这与该研究认为HM缓冲条件下锡在热液流体中主要以 Sn^{4+} 为主的结论存在一定的差异。此后,Taylor等(1993)在700~800°C, 2 kbar下开展了不同氧逸度条件(QFM-QFM+1.5)锡石溶解度实验,发现其他条件固定时锡石在热液流体中的溶解度随氧逸度变化而变化,证明在其实验氧逸度条件范围内存在 Sn^{2+} 。尽管上述这些实验结果对理解锡在热液流体中的迁移提供了重要依据,但由于实验主要采用了焊封的贵金属管作为反应容器,在高温下及淬火过程中难以避免锡与贵金属之间的合金效应对实验结果的影响,进而可能影响到锡在热液流体中络合物结构的计算。

为了避免锡与贵金属接触导致合金效应,

Migdisov 等(2005)直接将钛合金的高压釜作为反应容器,在 300~350°C, $P \leq 180$ bar, 氧逸度缓冲体系为 $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ 和无氧逸度缓冲体系(氧逸度比 $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ 高几个数量级)条件下开展了锡石在含 HCl 蒸气相中的溶解度实验的研究,发现锡石溶解度在其实验的条件范围内独立于氧逸度,证实了在 $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ 缓冲条件下,热液流体中锡主要以 Sn^{4+} 存在。而 Duc-Tin 等(2007)则采用石英合成流体包裹体技术与 LA-ICP-MS 单个包裹体成分分析技术结合,在 NNO 条件下开展了锡在 NaCl 溶液和 HCl 溶液中溶解度测定实验,认为在含 NaCl 溶液中锡主要以 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 形式存在,而在含 HCl 溶液中则为 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 SnCl_2 。

总体上,上述实验研究中锡在热液流体中的络合物结构主要基于固定条件下流体中锡石溶解度与淬火溶液各组分摩尔浓度之间的线性关系间接计算得出,且多数实验采用淬火溶液各组分浓度来代表高温下其活度开展热液流体中锡的络合物结构的计算,可能会对实验结果产生重要影响(Schmidt, 2018)。激光拉曼光谱仪能结合金刚石压腔在高温高压下直接原位观测锡在热液流体中的络合物结构, Schmidt (2018) 在金刚石压腔内开展了含锡流体在高温高压下原位拉曼光谱的分析,认为锡在热液流体中的溶解度主要受流体中 HCl 含量的控制,而流体的温度、压力及氧逸度等对锡的溶解度影响较小,并认为在温度与氧逸度关系图解中(图3), SnO_2/SnO 缓冲线比 NNO 低几个数量级,指示地质流体中 Sn^{4+} 可以稳定存在。在此基础上,通过原位拉曼光谱分析技术系统开展了 22~600°C 条件下 HCl 溶液中锡石溶解度及络合物结构的实验研究,认为锡石溶解在含 HCl 的水溶液中主要形成 Sn^{4+} 与氯的络合物,只有在极端还原的条件下才形成 Sn^{2+} , 认为 HCl 浓度是决定锡在热液流体中的迁移和沉淀的关键,而温度、压力及流体中锡的价态影响较小。然而,在讨论氧逸度对锡价态的影响时, Schmidt (2018) 在温度与氧逸度图解中用 SnO_2/SnS 稳定线指示 Sn^{4+} 与 Sn^{2+} 的稳定范围,由于体系引入了还原态的硫,因而并不能代替 SnO_2/SnO 缓冲条件,但目前还没有 SnO_2/SnO 稳定范围相应可靠的热力学数据。另外,尽管上述激光拉曼原位观测实验中通过吹保护气 $\text{Ar}+\text{CH}_4$ 或 $\text{Ar}+\text{H}_2$, 但并未较好的控制体系的氧逸度,因而其原位观测到锡的络合物形式并不能直接指示锡矿成矿流体中锡的迁移形式。

如上述及,目前对于锡在热液流体中的存在形

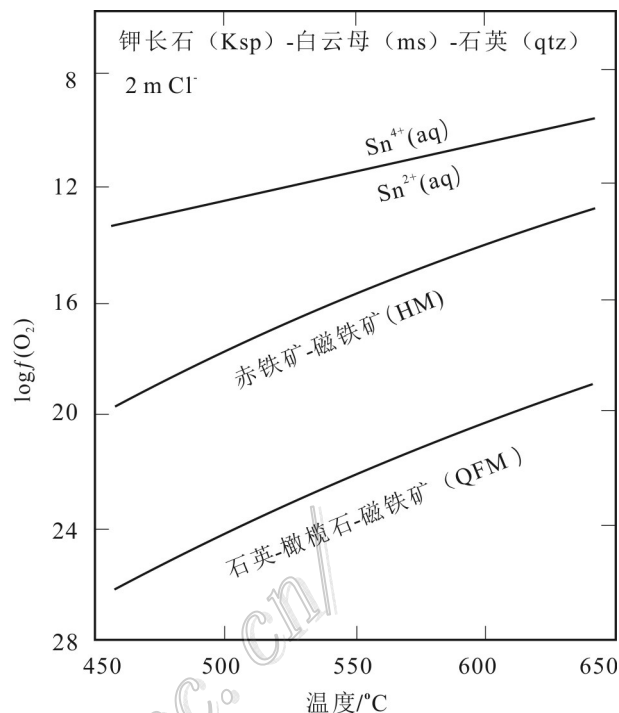


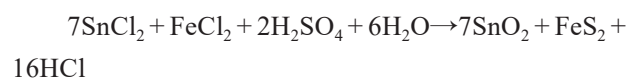
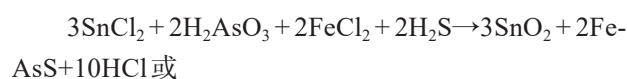
图3 1.5 kbar下热液流体中 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 氯的络合物稳定关系计算结果(据 Wilson et al., 1990)

注: pH 受钾长石(Ksp)-白云母(ms)-石英(qtz)组合缓冲, 溶液中总氯含量为 2 m(K/Na=0.15), QFM 为石英-橄榄石-磁铁矿, HM 为赤铁矿-磁铁矿, Sn IV 和 Sn II 为 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} , aq 为水溶液

Fig. 3 Calculated relation between stannous (II) and stannic (IV) chloride complexes in natural hydrothermal fluids at 1.5 kbar(after Wilson et al., 1990)

Note: pH buffer assemblage: K-feldspar-muscovite-quartz

式还存在不同的看法,这导致对锡矿成矿机制亦存在不同的认识。前人基于一些典型锡矿床流体包裹体(如 CO_2/CH_4)地球化学特征的研究,认为成锡矿的岩浆热液体系主要为还原体系,氧逸度主要集中于 QFM 和 NNO 之间(Patterson et al., 1981; Kwak, 1983; Christiansen, 1986)。基于上述大多数实验研究指示,在还原条件下热液流体中锡主要以 Sn^{2+} 形式存在,而大多数锡石硫化物矿体中,锡石往往与毒砂或磁黄铁矿密切共生,因而部分学者将热液流体中锡石沉淀机制表达为(Heinrich et al., 1986; Eugster, 1986; Wilson et al., 1990):



从上述化学反应式可以看出,尽管 pH 对锡石

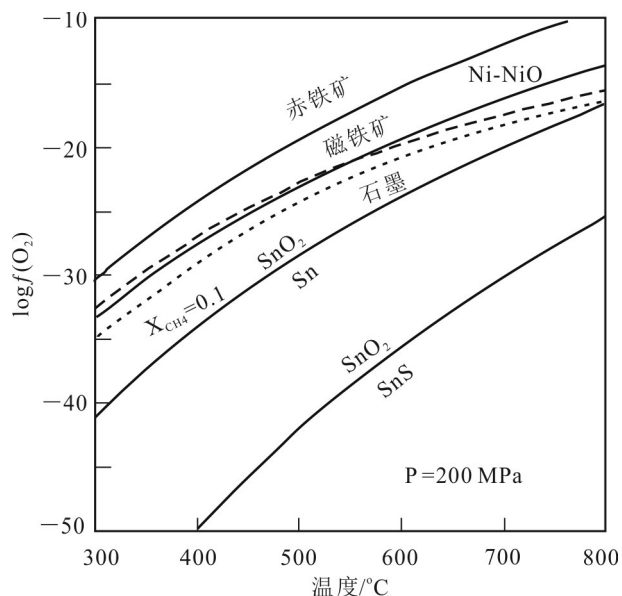


图4 200 MPa下几个缓冲体系温度与氧逸度关系计算结果
(据 Schmidt, 2018)

Fig. 4 Calculated oxygen fugacities at 200 MPa as a function of temperature for several buffer assemblages
(after Schmidt, 2018)

在热液流体中的溶解度具有重要影响,但氧化还原反应的发生通常被认为是锡石沉淀成矿的一个重要机制(Heinrich et al., 1992)。而 Schmidt (2018)认为,在大多数自然花岗岩浆热液体系的氧化还原条件范围内, Sn^{4+} 在热液流体中可以稳定存在,云英岩型和矽卡岩型锡矿中锡石的沉淀并不需要氧化还原状态的变化,很多锡石硫化物矿石中局部也发育有大量的赤铁矿,而石英脉型锡矿的围岩中往往缺少充足的氧化剂,因而提出 Sn^{4+} -Cl 络合物应该为热液流体中锡迁移的一种重要形式,无论流体中锡的价态为 Sn^{4+} 还是 Sn^{2+} ,水岩反应、流体混合或流体沸腾导致的 HCl 活度的降低均可以导致锡石的沉淀成矿,而氧化还原反应并非是锡成矿的必要机制。

基于上述研究进展可以看出,锡在热液流体中的迁移形式是制约锡矿成矿机制的重要因素之一。然而,如上所述,目前针对锡在热液流体中迁移行为的各类高温高压实验研究均还存在一些问题,导致锡在热液流体中的迁移及沉淀的精细过程仍不完全清楚,一定程度上限制了人们对各类热液锡矿矿质沉淀机制的深入理解。因而,采用新的实验技术方

法(如合成流体包裹体方法),在克服传统实验方法技术缺陷的基础上,系统开展不同氧逸度条件下锡在含氯和含氟热液流体中溶解度实验研究,并结合 XAS 同步辐射和激光拉曼进行原位物质结构的分析,将对理解锡在热液流体中的迁移、富集及最终沉淀成矿机制提供重要依据。

5 主要认识与展望

(1) 多种矿石矿物直接测年方法与传统蚀变矿床测年方法的结合,将为研究锡多金属矿床多期次成岩成矿作用叠加、矿集区内不同类型矿床的成矿时代及成因,以及区域矿床组合模型的建立提供重要依据。

(2) 锡的富集成矿不仅与花岗质岩浆的高程度的结晶分异密切相关,而且受源区组成及部分熔融条件的制约。

(3) 全球锡多金属矿床的不均匀分布、与准铝质花岗岩有关锡矿的富集成矿机制以及各类复杂的锡-钨-铜-钼-铅-锌银多金属矿种组合差异及其金属元素富集机制亟待查明。

(4) 已有的锡在花岗质熔体、流体相中的存在形式及两相间分配行为的高温高压实验结果受锡与贵金属容器间合金效应严重影响。人工合成流体包裹体等新的实验方法的开发以及 XAS 同步辐射和激光拉曼等原位分析技术的应用,将为研究花岗岩浆-热液过程锡的迁移、富集及沉淀成矿机制提供更为直接、可靠的实验依据。

References

- Audétat A and Pettke T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(1): 97-121.
- Audétat A, Pettke T, Heinrich C A and Bodnar R J. 2008. Special paper: The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions[J]. *Econ. Geol.*, 103(5): 877-908.
- Blevin P L and Chappell B W. 1992. The role of magma sources, oxidation-states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia[J]. *Geological Society of America Special Paper*, 83: 305-316.
- Blevin P L and Chappell B W. 1995. Chemistry, origin, and evolution of mineralized granites in the Lachlan fold belt, Australia: The metallogeny of I-and S-type granites[J]. *Econ. Geol.*, 90(6): 1604-

- 1619.
- Blevin P L, Chappell B W and Allen C M. 1996. Intrusive metallogenic provinces in eastern Australia based on granite source and composition[J]. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 87(1-2): 281-290.
- Blevin P L. 2004. Redox and compositional parameters for interpreting the granitoid metallogeny of eastern Australia: Implications for gold-rich ore systems[J]. *Resource Geology*, 54(3): 241-252.
- Blevin P L. 2003. Magmas to Mineralisation[A]. In: *Metallogeny of granitic rocks*[C]. Gemoc Macquarie University, The Ishihara Symposium. 2003. Canberra, Australia: Geoscience Australia, 1-4.
- Bi X W, Li H L, Shuang Y, Hu X Y, Hu R Z and Peng J T. 2008. Geochemical characteristics of fluid inclusions from Qitiaoanling A-type granite, Hunan Province, China—Tracing the source of ore forming fluid of the Furong superlarge tin deposit[J]. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 539-548(in Chinese with English abstract)
- Cai M H, Chen K X, Qu W J, Liu G Q, Fu J M and Yin J P. 2006. Geological characteristics and Re-Os dating of molybdenites in Hehuaping tin-polymetallic deposit, southern Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 25(3): 263-268(in Chinese with English abstract)
- Chappell B W and White A J. 1974. Two contrasting granite types[J]. *Pacific Geology*, 8(2): 173-174.
- Chappell B W and White A J. 2001. Two contrasting granite types: 25 years later[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48(4): 489-499.
- Che X D, Wu F Y, Wang R C, Gerdes A, Ji W Q, Zhao Z H, Yang J H and Zhu Z Y. 2015. In situ U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 979-989.
- Chen J, Lu J J, Chen W F, Wang R C, Ma D S, Zhu J C, Zhang W L and Ji J F. 2008. W-Sn-Nb-Ta-bearing granites in the Nanling Range and their relationship to metallogensis[J]. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 459-473 (in Chinese with English abstract)
- Chen J, Wang R C, Zhu J C, Lu J J and Ma D S. 2014. Multiple-aged granitoids and related tungsten-tin mineralization in the Nanling Range, South China[J]. *Science China: Earth Sciences*, 44(1): 111-121(in Chinese with English abstract)
- Chen X C, Hu R Z, Bi X W, Li H M, Lan J B, Zhao C H and Zhu J J. 2014. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China[J]. *Mineralium Deposita*, 49(7): 843-860.
- Cheng Y B, Spandler C, Chang Z and Clarke G. 2018. Volcanic-plutonic connections and metal fertility of highly evolved magma systems: A case study from the Herberton Sn-W-Mo mineral field, Queensland, Australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 486:84-93.
- Deng X D, Li J W, Zhao X F, Hu Z C, Hu H, Selby D and de Souza Z S. 2013. U-Pb isotope and trace element analysis of columbite-(Mn) and zircon by laser ablation ICP - MS: Implications for geochronology of pegmatite and associated ore deposits[J]. *Chemical Geology*, 344: 1-11.
- Deng X D, Luo T, Li J W and Hu Z C. 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 515: 94-104.
- Duc-Tin Q, Audéat A. and Keppler H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3323-3335.
- Eugster H P. 1986. Minerals in hot water[J]. *American Mineralogist*, 71(5-6): 655-673.
- Farges F, Linnen R L and Brown G E. 2006. Redox and speciation of tin in hydrous silicate glasses: A comparison with Nb, Ta, Mo and W[J]. *Canadian Mineralogist*, 44(3):795-810.
- Fu J M, Wu S C, Xu D M, Ma L Y, Chen S B and Chen X Q. 2009. Re-constraint from zircon SHRIMP U-Pb dating on the age of magma intrusion and mineralization in Xitian tungsten-tin polymetallic orefield, eastern Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 3: 1-7 (in Chinese with English abstract)
- Gulson B L and Jones M T. 1992. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites[J]. *Geology*, 20(4): 355-358.
- Guo J, Zhang R, Sun W, Ling M, Hu Y, Wu K, Luo M and Zhang L. 2018a. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions[J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 863-879.
- Guo J, Zhang R, Li C, Sun W, Hu Y, Kang D and Wu J. 2018b. Genesis of the Gaosong Sn-Cu deposit, Gejiu district, SW China: Constraints from in situ LA-ICP-MS cassiterite U-Pb dating and trace element fingerprinting[J]. *Ore Geology Reviews*, 92: 627-642.
- Halter W E, Heinrich C A and Pettke T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: evidence from silicate and sulfide melt inclusions[J]. *Mineralium Deposita*, 39(8): 845-863.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 370(6490): 519-527.
- Heinrich C A and Eadington P J. 1986. Thermodynamic predictions of the hydrothermal chemistry of arsenic, and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite-arsenopyrite-base metal sulfide deposits[J]. *Econ. Geol.*, 81(3): 511-529.
- Heinrich C A and Ryan C G. 1992. Mineral paragenesis and regional zonation of granite-related Sn-As-Cu-Pb-Zn deposits: A chemical model for the Mole Granite district (Australia) based on PIXE fluid inclusion analyses[C]. In *International symposium on water-rock interaction*, 1583-1587.
- Hu R Z, Mao J W, Fang W M, Hua R M, Bi X W, Zhong H, Song X Y and Tao Y. 2010. Some scientific questions on the intra-continental metallogeny in the South China continent[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 13-26 (in Chinese with English abstract).

- Hu R Z, Bi X W, Jiang G H, Chen H W, Peng J T, Qi Y Q, Wu L Y and Wei W F. 2012. Mantle-derived noble gases in ore-forming fluids of the granite-related Yaogangxian tungsten deposit, Southeastern China[J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 623-632.
- Hu R Z and Zhou M F. 2012a. Multiple Mesozoic mineralization events in South China—An introduction to the thematic issue[J]. *Mineralium Deposita*, 47: 579-588.
- Hu R Z, Wei W F, Bi X W, Peng J T, Qi Q Y, Wu L Y and Chen Y W. 2012b. Molybdenite Re-Os and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Xihuashan tungsten deposit, central Nanling district, South China[J]. *Lithos*, 150:111-118.
- Hu X Y, Bi X W, Hu R Z, Shang L B and Fan W L. 2008. Experimental study on tin partition between granitic silicate melt and coexisting aqueous fluid[J]. *Geochemical Journal*, 42 (2): 141-150.
- Hua R M, Li G L, Zhang W L, Hu D Q, Chen P R, Chen W F and Wang X D. 2010. A tentative discussion on differences between large-scale tungsten and tin mineralization in South China[J]. *Mineral Deposits*, 29(1): 9 23(in Chinese with English abstract).
- Ishihara S and Terashima S. 1977. The tin content of the Japanese granitoids and its geological significance on the Cretaceous magmatism[J]. *Journal Geology Social Japan*, 83: 657-664.
- Ishihara S. 1998. Granitoid series and mineralization in the Circum-Pacific Phanerozoic granitic belts[J]. *Resource Geology*, 48(4): 219-224.
- Jiang S Y, Zhao K D, Jiang Y H, Ling H F and Ni P. 2006. New type of tin mineralization related to granite in South China: Evidence from mineral chemistry, element and isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2509-2516(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Zhao K D, Jiang Y H and Dai B Z. 2008. Characteristics and genesis of Mesozoic A-type granites and associated mineral deposits in the southern Hunan and Northern Guangxi Provinces along the Shi-Hang Belt, South China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 496-509(in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Zhao K D, Jiang H, Su H M, Xiong S F, Xiong Y Q, Xu Y M, Zhang W and Zhu L Y. 2020. Spatiotemporal distribution, geological characteristics and metallogenic mechanism of tungsten and tin deposits in China: An overview[J]. *Chinese Science Bulletin*, doi: 10.1360/TB-2020-0221(in Chinese with English abstract).
- Kelly W C and Rye R O. 1979. Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal[J]. *Econ. Geol.*, 74(8): 1721-1822.
- Kepler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite- H_2O -HCl and haplogranite- H_2O -HF[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(2): 139-150.
- Kovalenko N I, Ryzhenko B N, Barsukov V L, Klintsova A P, Velyukhanova TK, Volynets M P and Kitayeva L P. 1986. The solubility of cassiterite in HCl and $\text{HCl}+\text{NaCl}$ (KCl) solutions at 500°C and 1000°C under fixed redox conditions[J]. *Geochemistry International*, 23 (7): 1-16.
- Lehmann B. 1982. Metallogeny of tin Magmatic differentiation versus geochemical heritage[J]. *Econ. Geol.*, 77: 50-59.
- Lehmann B. 1987. Tin granites, geochemical heritage, magmatic differentiation[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 76(1): 177-185.
- Lehmann B and Mahawat C. 1989. metallogeny of tin in central Thailand: A genetic concept[J]. *Geology*, 17(5): 426-429.
- Lehmann B. 1990. Metallogeny of tin: Berlin[M], Springer, 1-211.
- Li Z L, Hu R Z, Yang J S, Peng J T, Li X M and Bi X W. 2007. He, Pb and S isotopic constraints on the relationship between the A-type Qitianling granite and the Furong tin deposit, Hunan Province, China[J]. *Lithos*, 97(1-2): 161-173.
- Li Z Z, Qin K Z, Li G M, and Su S Q. 2019. Basic characteristics, research progresses and prospects of Sn-Ag-base metal metallogenic system[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(7): 1979-1998 (in Chinese with English abstract).
- Linnen R L, Pichavant M, Holtz F and Burgess S. 1995. The effect of $f(\text{O}_2)$ on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8): 1579-1588.
- Linnen R L. 1998. Depth of emplacement, fluid provenance and metallogeny in granitic terranes: A comparison of western Thailand with other tin belts[J]. *Mineralium Deposita*, 33(5): 461-476.
- Liu P, Mao J W, Santosh M, Xu L G, Zhang R Q and Jia L H. 2018. The Xiling Sn deposit, eastern Guangdong Province, Southeast China: A new genetic model from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ muscovite and U-Pb cassiterite and zircon geochronology[J]. *Econ. Geol.*, 113(2): 511-530.
- Liu Y P, Li Z X, Li H M, Guo L G, Xu W, Ye Lin, Li C Y and Pi D H. 2007. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization even in southeastern Yunnan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(5): 967-976(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Xie G Q, Guo C L, Chen Y C. 2007. Large-scale tungsten-tin mineralization in Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2329-2338 (in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Ouyang H, Song S W, Santosh M, Yuan S D, Zhou Z H, Zheng W, Liu H, Liu P, Cheng Y B and Chen M H. 2019. Geology and metallogeny of tungsten and tin deposits in China[J]. *Society of Economic Geologists*, 22: 411-482.
- Mao W, Zhong H, Yang J H, Tang Y W, Liu L, Fu Y Z, Zhang X C, Sein K, Aung S M, Li J and Zhang L. 2020. Combined zircon, molybdenite, and cassiterite geochronology and cassiterite geochemistry of the Kuntabin tin-tungsten deposit in Myanmar[J]. *Econ. Geol.*, 15(3):603-625.
- Melcher F, Graupner T, Henjes-Kunst F, Oberthür T, Sitnikova M, Gäbler E, Gerdes A, Brätz H, Davis D and Dewaele S. 2008. Analytical fingerprint of columbite-tantalite (coltan) mineralization in

- pegmatites: Focus on Africa[J]. Proceed, Ninth International, Congress, Application Mineral, 8: 615-624.
- Migdisov A A and Williams-Jones A E. 2005. An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperatures up to 350°C. Implications for tin ore formation[J]. Chemical geology, 217(1-2): 29-40.
- Nekrasov I Y, Epel'baum M B and Sobolev V P. 1980. Partition of tin between melt and chloride fluid in the granite-SnO-SnO₂ fluid system[J]. Doklady, Academic Science USSR, Earth Science Section, 252: 165-168.
- Pabalan R T. 1986. Solubility of cassiterite (SnO₂) in NaCl solutions from 200°C-350°C, with geologic applications(Ph.D)[D]. Pennsylvania State: Pennsylvania State University.
- Patterson D J, Ohmoto H and Solomon M. 1981. Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, western Tasmania[J]. Econ. Geol., 76: 393-438.
- Peng J T, Hu R Z, Yuan S D, Bi X W and Sheng N P. 2008. The time ranges of granitoid emplacement and related nonferrous metallic mineralization in southern Hunan[J]. Geological Review, 54(5): 617-625(in Chinese with English abstract)
- Romer R L, Meixner A and Förster H J. 2014. Lithium and boron in late-orogenic granites-isotopic fingerprints for the source of crustal melts[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 131: 98-114.
- Romer R L and Kroner U. 2015. Sediment and weathering control on the distribution of Paleozoic magmatic tin-tungsten mineralization[J]. Mineralium Deposita, 50: 327-338.
- Romer R L and Kroner U. 2016. Phanerozoic tin and tungsten mineralization-Tectonic controls on the distribution of enriched protoliths and heat sources for crustal melting[J]. Gondwana Research, 31: 60-95.
- Schmidt C. 2018. Formation of hydrothermal tin deposits: Raman spectroscopic evidence for an important role of aqueous Sn (IV) species[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 220: 499-511.
- Schmidt C, Romer R L, Wohlgemuth-Ueberwasser C C and Appelt O. 2020. Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid[J]. Ore Geology Reviews, 117:103263.
- Smith S R, Foster G L, Romer R L, Tindle A G, Kelley S P, Noble S R, Horstwood M and Breaks F W. 2004. U-Pb columbite-tantalite chronology of rare-element pegmatites using TIMS and Laser Ablation-Multi Collector-ICP-MS[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 147(5): 549-564.
- Snee L W, Sutter J F and Kelly W C. 1988. Thermochronology of economic mineral deposits; dating the stages of mineralization at Panasqueira, Portugal, by high-precision ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectrum techniques on muscovite[J]. Econ. Geol., 83(2): 335-354.
- Taylor J R and Wall V J. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase[J]. Econ. Geol., 88(2): 437-460.
- Ulrich T, Guenther D and Heinrich C A. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits[J]. Nature, 399(6737): 676-679.
- Wang L K, Zhu W F and Zhang S L. 1982. On the evolution of two petrogenetic and mineralized series of granites in South China[J]. Geochimica, 11(4): 329-339 (in Chinese with English abstract).
- Wang R C, Zhu J C, Zhang W L, Xie L, Yu A P and Che X D. 2008. Ore-forming mineralogy of W-Sn granites in the Nanling Range: Concept and case study[J]. Geological Journal of China Universities, 14(4): 485-495(in Chinese with English abstract).
- Wang R C, Xie L, Lu J J, Zhu J C and Chen J. 2017. Diversity of Mesozoic tin-bearing granites in the Nanling and adjacent regions, South China: Distinctive mineralogical patterns[J]. Science China: Earth Sciences, 47(11):1257-1268 (in Chinese).
- Wilson G A and Eugster H P. 1990. Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions[J]. The Geochemical Society Special Publication, 2: 179-195.
- Xiong Y Q, Shao Y J, Cheng Y and Jiang S Y. 2020. Discrete Jurassic and Cretaceous mineralization events at the Xiangdong W (Sn) deposit, Nanling Range, South China[J]. Econ. Geol., 115(2): 385-413.
- Yang J H, Zhou M F, Hu R Z, Zhong H, Williams-Jones A E, Liu L, Zhang X C, Fu Y Z and Mao W. 2020. Granite-related tin metallogenic events and key controlling factors in Peninsular Malaysia, Southeast Asia: New insights from cassiterite U-Pb dating and zircon geochemistry[J]. Econ. Geol., 15(3):581-601.
- Yang Z X, Mao J W, Chen M H, Tong X, Wu J D, Chen Y B and Zhao H J. 2008. Re-Os dating of molybdenite from the Kafang skarn copper (tin) deposit in the Gejiu tin polymetallic ore district and its geological significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 24(8):1937-1944(in Chinese with English abstract).
- Yuan S D. 2007. Geochronology and geochemistry of the Xianghualing tin-polymetallic deposit, Hunan Province, China(Dissertation for PhD)[D]. Supervisors: Hu R Z and Peng J T. Guiyang: University of Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- Yuan S D, Peng J T, Shen N P, Hu R Z and Dai T M. 2007. ⁴⁰Ar-³⁹Ar isotopic dating of the Xianghualing Sn-polymetallic ore field in southern Hunan, China and its geological implications[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), (2):278-286.
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, Li H M, Shen N P and Zhang D L. 2008a. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin polymetallic deposit (Hunan, South China)[J]. Mineralium Deposita, 43(4): 375-382.
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, Bi X W, Qi L, Li Z L, Li X M and Shuang Y. 2008b. Characteristics of rare-earth elements (REE), strontium and neodymium isotopes in hydrothermal fluorites from the Bailashui tin deposit in the Furong ore field, southern Hunan Province, China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 27(4): 342.
- Yuan S D, Li H M, Hao S, Geng J Z and Zhang D L. 2010. Cassiterite in situ LA-MC-ICP-MS U-Pb dating of the giant Furong tin deposit, southern Hunan Province and its significance[J]. 29(suppl.): 543-544(in Chinese).
- Yuan S D, Peng J T, Hao S, Li H M, Geng J Z and Zhang D L. 2011. In

- situ LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin polymetallic mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 235-242.
- Yuan S D. 2017. Several crucial scientific issues related to the W-Sn metallogenesis in the Nanling Range and their implications for regional exploration: A review[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 36(5): 736-749(in Chinese with English abstract).
- Yuan S D, Williams J, Mao J W, Zhao P L, Yan C and Zhang D L. 2018. The origin of the Zhangjialong tungsten deposit, South China: Implications for W-Sn mineralization in large granite batholiths[J]. *Econ. Geol.*, 113(5): 1193-1208.
- Yuan S D, Williams-Jones A E, Romer R L, Zhao P L and Mao J W. 2019. Protolith-related thermal controls on the decoupling of Sn and W in Sn-W metallogenic Provinces: Insights from the Nanling Region, China[J]. *Econ. Geol.*, 114(5): 1005-1012.
- Yuan S D and Zhao P L. 2020. New synthetic fluid inclusion method to investigate partition behavior of ore metals between melt and fluid phases[J]. *Science China Earth Sciences*, in press (in Chinese).
- Zhang D L, Peng J T, Coulson I M, Hou L H and Li S J. 2014. Cassiterite U-Pb and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar age constraints on the timing of mineralization in the Xuebaoding Sn-W-Bi deposit, western China[J]. *Ore Geology Reviews*, 62: 315-322.
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, Yang P, Zhu J C, Yao Y, Gao J F, Li C, Lei Z H, Zhang W and Guo M W. 2015. Constraints of in situ zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Nanling Range, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 1021-1042.
- Zhang R Q, Lu J J, Lehmann B, Li C Y, Li G L, Zhang L P, Guo J and Sun W D. 2017. Combined zircon and cassiterite U-Pb dating of the Piaotang granite-related tungsten-tin deposit, southern Jiangxi tungsten district, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 82: 268-284.
- Zajacz Z, Halter W E, Pettke T and Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8): 2169-2197.
- 付建明, 伍式崇, 徐德明, 马丽艳, 程顺波, 陈希清. 2009. 湘东锡田钨锡多金属矿区成岩成矿时代的再厘定[J]. *华南地质与矿产*, 3: 1-7.
- 胡瑞忠, 毛景文, 范蔚茗, 华仁民, 毕献武, 钟宏, 宋谢炎, 陶琰. 2010. 华南陆块内成矿作用的一些科学问题[J]. *地质学前沿*, 17(2): 13-26.
- 华仁民, 李光来, 张文兰, 胡东泉, 陈培荣, 陈卫锋, 王旭东. 2010. 华南钨和锡大规模成矿作用的差异及其原因初探[J]. *矿床地质*, 29(1): 9-23.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学, 元素和同位素地球化学证据[J]. *岩石学报*, 22(10): 2509-2516.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 戴宝章. 2008. 十杭带湘南—桂北段中生代A型花岗岩带成岩成矿特征及成因讨论[J]. *高校地质学报*, 14(4): 496-509.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 苏慧敏, 熊索菲, 熊伊曲, 徐耀明, 章伟, 朱律运. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展[J]. *科学通报*, doi: 10.1360/TB-2020-0221.
- 李真真, 秦克章, 赵俊兴, 李光明, 苏仕强. 2019. 锡-银多金属成矿系统的基本特征、研究进展与展望[J]. *岩石学报*, 35(7): 1979-1998.
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 都龙锡铍矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件[J]. *岩石学报*, 23(5): 967-976.
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 陈毓川. 2007. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景[J]. *岩石学报*, 23(10): 2329-2338.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 袁顺达, 毕献武, 沈能平. 2008. 湘南中生代花岗岩类岩石成岩成矿的时限[J]. *地质论评*, 54(5): 617-625.
- 王联魁, 朱为方, 张绍立. 1982. 华南花岗岩两个成岩成矿系列的演化[J]. *地球化学*, 11(4): 329-339.
- 王汝成, 朱金初, 张文兰, 谢磊, 于阿朋, 车旭东. 2008. 南岭地区钨锡花岗岩的成矿矿物学: 概念与实例[J]. *高校地质学报*, 14(4): 485-495.
- 王汝成, 谢磊, 陆建军, 朱金初, 陈骏. 2017. 南岭及邻区中生代含锡花岗岩的多样性: 显著的矿物特征差异[J]. *中国科学: 地球科学*, 47(11): 1257-1268.
- 杨宗喜, 毛景文, 陈懋弘, 童祥, 武俊德, 程彦博, 赵海杰. 2008. 云南个旧卡房砂卡岩型铜(锡)矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. *岩石学报*, 24(8): 1937-1944.
- 袁顺达. 2007. 香花岭锡多金属矿床同位素年代学及地球化学(博士学位论文)[D]. 导师: 胡瑞忠, 彭建堂. 贵阳: 中国科学院研究生院.
- 袁顺达, 李惠民, 郝爽, 耿建珍, 张东亮. 2010. 湘南芙蓉超大型锡矿锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年及其意义[J]. *矿床地质*, 29(增刊): 543-544.
- 袁顺达. 2017. 南岭钨锡成矿作用几个关键科学问题及其对区域找矿勘查的启示[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 36(5): 736-749.
- 袁顺达, 赵盼盼. 2020. 基于新的合成流体包裹体方法对成矿金属在熔体-流体相间分配行为的实验研究[J]. *中国科学: 地球科学*, 待发表.
- 蔡明海, 陈开旭, 屈文俊, 刘国庆, 付建明, 印建平. 2006. 湘南荷花坪钨锡多金属矿床地质特征及辉钨矿 Re-Os 测年[J]. *矿床地质*, 25(3): 263-268.
- 陈骏, 陆建军, 陈卫锋, 王汝成, 马东升, 朱金初, 张文兰, 季峻峰. 2008. 南岭地区钨锡铍钽花岗岩及其成矿作用[J]. *高校地质学报*, 14(4): 459-473.
- 陈骏, 王汝成, 朱金初, 陆建军, 马东升. 2014. 南岭多时代花岗岩的

附中文参考文献