

# 赣南西华山花岗岩的云母成分特征及其 对岩浆演化与成矿过程的指示

李 洁<sup>1,2</sup>, 钟军伟<sup>1,3</sup>, 于 洋<sup>1,2</sup>, 黄小龙<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘 要:** 西华山钨矿为华南地区最重要的钨矿产区之一, 其形成与西华山复式岩体的岩浆演化过程密切相关。随着岩浆演化, 西华山钨矿区花岗岩的云母成分发生变化, 三八面体云母和二八面体云母分别按“富铁黑云母→铁叶云母→黑磷云母”和“白云母/多硅白云母→富锂多硅白云母”的方向演化。Li 主要通过“ $Fe^{2+}+Mg \rightarrow Al + Li$ ”置换方式进入云母晶格, 在岩浆演化过程中云母的 Li 含量逐渐升高。F 在云母-熔体间的分配系数随着云母的  $Mg^{\#}(Mg^{\#}=100Mg/(Mg+Mn+Fe))$  降低而减小, 因此岩浆演化过程中云母的 F 含量未明显升高, 有利于熔体富集 F 并演化至更高程度。另外, 西华山成矿花岗岩的云母因受到流体交代作用而普遍发育环带结构。环带结构云母的边部与核部相比具有明显较低的 Li、F, 属于多硅白云母, 而出现与多硅白云母共存的方解石表明交代作用流体富含  $CO_2$ 。因此, 西华山含矿花岗岩在岩浆演化过程中存在含  $CO_2$ 、相对贫 Li 和 F 流体的加入。西华山花岗岩中云母成分的变化还指示体系的氧逸度曾发生变化, 即从高氧逸度环境转变为氧逸度相对较低的环境, 有利于钨矿的形成。

**关键词:** 云母; 环带结构; 岩浆演化; 流体交代; 氧逸度; 钨矿; 华南

中图分类号: P581 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2013)05-0393-12

## Insights on magmatism and mineralization from micas in the Xihuashan granite, Jiangxi Province, South China

LI Jie<sup>1,2</sup>, ZHONG Jun-wei<sup>1,3</sup>, YU Yang<sup>1,2</sup> and HUANG Xiao-long<sup>1\*</sup>

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

**Abstract:** The Xihuashan tungsten deposit, as one of the most important deposits in South China, has close relationship with magmatic evolution of the Xihuashan granitic complex. Micas in granitic rocks associated with the Xihuashan tungsten deposit are highly variable in two coeval trends. The trioctahedron micas changed in the evolution sequence of “Fe-biotite → siderophyllite → protolithionite”, and the dioctahedron micas evolved from muscovite/phengite to Li phengite. Li incorporates into the crystal lattice of mica through the substitution of “ $Fe^{2+}+Mg \rightarrow Al + Li$ ”, which increases Li contents in the mica during the evolution. However, the mica’s F contents are nearly invariable because the partition coefficient for F between mica and melt decreases with decreasing mica’s  $Mg^{\#}(=100Mg/(Mg+Mn+Fe))$  value. For the low partition coefficient, fluorine was reserved dominantly in the melt, which would promote the magmatic evolution and mineralization. Due to the fluid metasomatism, the zoning micas are ubiquitous in the Xihuashan W-bearing granites. Li and F contents in the rims as phengite are much lower than those in the cores of the zoning micas. Additionally, some calcite grains

收稿日期(Received): 2012-10-15; 改回日期(Revised): 2013-01-05; 接受日期(Accepted): 2013-01-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB416703); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX1-YW-15-2)、国家自然科学基金创新研究群体项目(41121002)

作者简介: 李洁(1988-), 女, 博士研究生, 矿物学、岩石学与矿床学专业。E-mail: lijie@gig.ac.cn

\* 通讯作者(Corresponding author): HUANG Xiao-long, E-mail: xlhuang@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290010

LI Jie et al.: Insights from micas in the Xihuashan granite, South China

associated with phengite were formed by CO<sub>2</sub>-rich fluid metasomatism. It is suggested that some high-CO<sub>2</sub> but low-Li and F fluids have participated during evolution of the Xihuashan granites. Furthermore, the variation of micas reveals that oxygen fugacity in the Xihuashan granites had changed. The magmatic system had shifted to less oxidizing condition during evolution, which is important for the tungsten-mineralization.

**Key words:** mica; the zoning; magmatic evolution; fluid metasomatism; oxygen fugacity; tungsten deposit; South China

## 0 引言

华南地区中生代花岗岩与成矿的关系是该区备受关注的重要科学问题。赣南西华山钨矿作为华南地区最重要的钨矿产区之一,有关其成岩、成矿过程及其相互关系的研究长期以来受到地质学界的重视。前人从全岩地球化学、同位素年代学与示踪、矿床地质和构造地质等方面对西华山花岗岩及其钨成矿作用进行了大量研究,并取得丰硕成果<sup>[1-9]</sup>,但仍对其成岩与成矿过程中的元素迁移富集规律了解甚少。火成岩的矿物组成取决于岩浆的化学成分和结晶环境,矿物成分、结构和矿物组合的变化是成岩环境及物质组成发生变化的直接表现<sup>[10]</sup>,系统的矿物学工作对深入探讨成矿元素的迁移富集规律以及岩浆作用过程等具有重要意义。

Wang *et al.*<sup>[3]</sup>已通过西华山各阶段花岗岩中的副矿物组合与成分的变化特征探讨了该岩体的岩浆与热液演化过程,但总体而言,目前与西华山成矿岩体有关的矿物学研究仍相对较少。云母是中酸性岩石中极为常见的主要造岩矿物之一,其化学成分复杂多变,易随外部条件和体系化学成分的变化发生成分置换<sup>[11-16]</sup>。本文将以西华山钨矿区花岗岩的云母类矿物作为研究对象,通过查明云母的成分变化,反演岩浆性质及其相应物理化学条件与元素的变化情况,从而为探讨岩浆演化过程中的成矿元素迁移富集机制提供线索。

## 1 地质概况及样品描述

西华山钨矿是我国典型的大型石英脉型黑钨矿矿床,位于江西省大余县城西北约 10 km 处,大地构造位置处于华南加里东地槽褶皱区内的赣南后加里东隆起区,是南岭构造带成矿区的一个重要矿床<sup>[3-9,17]</sup>。研究区内出露的地层包括了震旦系、中上寒武统与中泥盆统等,以中上寒武统的分布最广(图

1)。中上寒武统为一套海相类复理石沉积建造,中泥盆统为陆相碎屑岩夹火山凝灰岩,以高角度不整合于上寒武统地层之上。

西华山花岗岩为燕山期复式岩体(已有的锆石 U-Pb 年龄结果主要分布在 160~150 Ma)<sup>[17,19-21]</sup>,其岩浆侵入具多期次活动的特点<sup>[3]</sup>。西华山复式岩体侵入期次在研究历史上有多种划分方法<sup>[6,22,23]</sup>,目前普遍认为西华山钨矿的形成与复式岩体各阶段的高分异岩浆侵入活动密切相关<sup>[1-3,23,24]</sup>,根据辉钼矿 Re-Os 同位素定年的方法获得的西华山钨矿区花岗岩的成矿年龄为(157±2.5) Ma<sup>[17]</sup>。

西华山钨矿区花岗岩在地表露头经受了一定程度的风化蚀变,并不适合于进行微区的矿物学研究,因此本文研究样品选自西华山钨矿区的碎石堆,均为来源于矿坑的新鲜岩石标本,显微镜下观察特征如下。

XHS10-1,云英岩,以白云母(41%)和石英(55%)为主,并含有少量的黑云母(4%)。黑云母晶体较大,以片状为主,边部不规则;白云母多呈他形细小鳞片状;石英呈他形粒状。

XHS10-3,中粒黑云母花岗岩,主要矿物为石英(34%)、碱性长石(55%)、斜长石(3%)和黑云母(8%)。石英呈他形粒状,长石多为自形-半自形短柱状;黑云母为较粗大的片状晶体,分布于长石和石英矿物间隙,另有很少量的他形细小鳞片状白云母出现于部分长石内部(图 2a)。

XHS10-7,中细粒白云母花岗岩,主要矿物有白云母(8%)、石英(35%)、碱性长石(51%)和少量斜长石(6%)。白云母呈他形片状,出现在石英、长石晶粒间隙;长石成自形-半自形板条状,部分蚀变并有石英出溶,副矿物主要为锰铝榴石(图 2b)。

XHS10-11,中粒斑状二云母花岗岩,主要矿物为石英(59%)、云母(6%)、碱性长石(32%)和少量斜长石(3%),斑晶为钾长石。黑云母多呈片状,边部被熔蚀成筛孔状(图 2c);白云母为长石斑晶所包裹(图 2d)或位于黑云母边部(图 2c)。

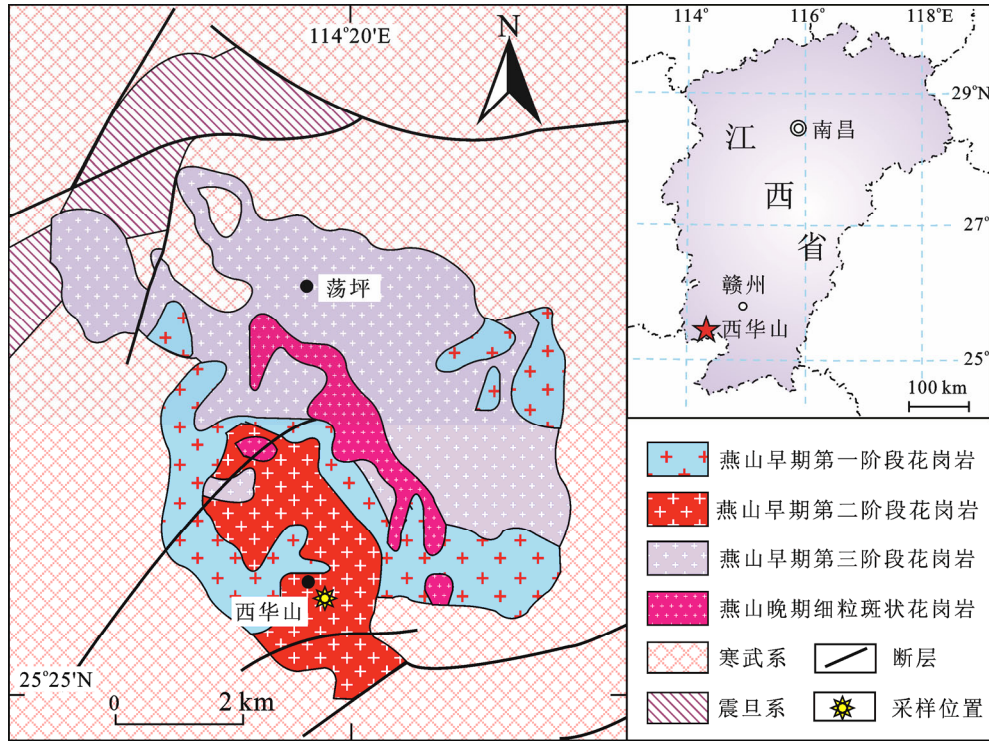


图 1 西华山复式花岗岩体地质简图(据张文兰等<sup>[18]</sup>)

Fig.1 Sketch geological map of the Xihuashan granitic complex (after Zhang *et al.*<sup>[18]</sup>)

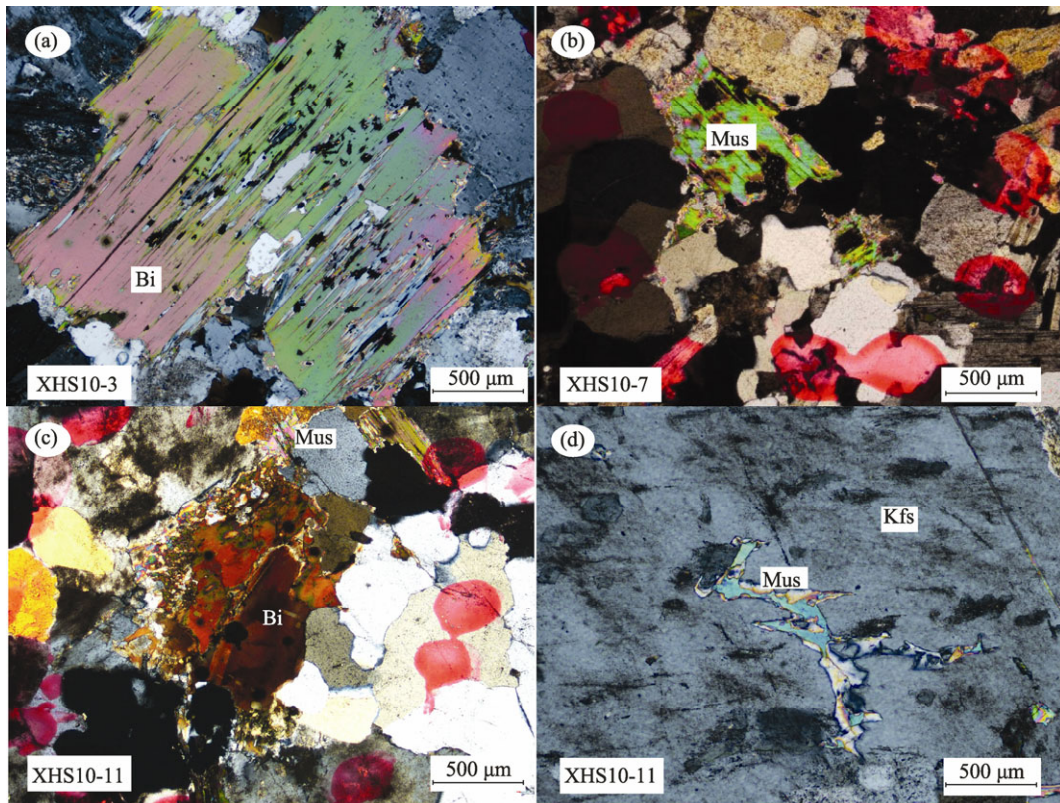


图 2 西华山花岗岩岩相学特征(正交偏光)

Fig.2 Petrographic characteristics of the Xihuashan granites (crossed polarized light)

(a)黑云母(Bi)花岗岩 ;(b)白云母(Mus)花岗岩 ;(c)黑云母(Bi)边部被熔蚀呈筛孔状, 并与白云母(Mus)共生 ;(d)钾长石(Kfs)斑晶包裹白云母(Mus)  
(a) biotite granite; (b) muscovite granite; (c) biotite melted in the rim as cribriform, coexisting with muscovite; (d) muscovite included in the K-feldspar phenocryst

LI Jie *et al.*: Insights from micas in the Xihuashan granite, South China

表1 西华山花岗岩代表性云母矿物电子探针分析结果(%)  
Table 1 Representative electron-microprobe analyses of micas in the Xihuashan granite

样品	XHS10-3 (9)		XHS10-11 (54)					XHS10-7 (36)				XHS10-1 (11)	
	核	边	核	边	核	边	方解石 共生	核	边	核	边	核	边
SiO <sub>2</sub>	36.20	37.25	38.49	46.14	38.16	45.70	46.61	40.96	44.20	39.98	45.49	39.28	44.06
TiO <sub>2</sub>	3.86	2.38	1.20	0.31	1.12	0.40	0.34	0.17	0.10	0.17	0.03	0.40	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.87	18.58	21.10	28.89	20.57	5.22	31.10	25.23	30.47	24.58	32.01	24.66	29.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.56	4.51	1.99	1.17	1.93	0.92	0.81	1.86	1.44	1.91	1.05	2.18	1.48
FeO	18.39	17.79	17.75	5.70	17.86	4.39	3.81	12.55	7.08	12.78	5.00	15.68	7.49
MnO	0.91	0.95	1.08	0.37	1.10	0.27	0.25	1.28	0.75	1.35	0.49	0.19	0.18
MgO	4.61	4.08	2.61	1.63	2.77	1.25	1.22	0.21	0.20	0.22	0.13	0.95	0.50
CaO	bdl.	bdl.	0.01	bdl.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	bdl.	0.06	0.01	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.06	0.12	0.32	0.06	0.33	0.39	0.15	0.26	0.14	0.26	0.26	0.18
K <sub>2</sub> O	9.13	9.36	9.45	9.70	9.62	9.35	9.22	9.62	9.72	9.56	9.53	9.11	9.65
Rb <sub>2</sub> O	0.08	0.48	bdl.	bdl.	bdl.	0.15	0.13	1.40	0.98	1.54	1.00	1.19	0.86
Cs <sub>2</sub> O	0.16	0.19	0.91	0.70	0.90	0.55	0.61	0.08	0.05	0.02	0.00	0.13	0.08
F	2.44	1.95	1.68	2.06	1.99	1.99	1.62	1.40	1.33	1.49	1.25	3.97	2.89
Cl	0.06	0.05	0.03	bdl.	0.03	0.01	0.01	bdl.	bdl.	0.01	0.01	0.04	0.01
Li <sub>2</sub> O*	0.34	0.39	1.46	0.72	1.37	0.69	0.50	2.18	0.37	1.90	0.33	1.69	1.22
H <sub>2</sub> O*	2.72	3.01	3.21	3.40	3.01	3.43	3.65	3.47	3.67	3.34	3.79	2.19	2.92
总量	99.37	100.20	100.36	100.23	99.68	99.24	99.60	99.99	100.09	98.35	99.90	100.24	99.49
以 22 个氧为基准计算的离子数													
Si	5.58	5.66	5.75	6.31	5.76	6.25	6.32	5.93	6.16	5.92	6.22	5.77	6.15
Al	2.42	2.34	2.25	1.69	2.24	1.75	1.68	2.07	1.84	2.08	1.78	2.23	1.85
T-site	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al	0.64	0.99	1.47	2.98	1.42	3.19	3.29	2.24	3.16	2.21	3.37	2.04	2.93
Ti	0.45	0.27	0.14	0.03	0.13	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02	0.00	0.05	0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.53	0.52	0.22	0.12	0.22	0.10	0.08	0.20	0.15	0.21	0.11	0.24	0.16
Fe <sup>2+</sup>	2.37	2.26	2.22	0.65	2.26	0.50	0.43	1.52	0.83	1.58	0.57	1.93	0.87
Mn	0.12	0.12	0.14	0.04	0.14	0.03	0.03	0.16	0.09	0.17	0.06	0.02	0.02
Mg	1.06	0.92	0.58	0.33	0.62	0.25	0.25	0.05	0.04	0.05	0.03	0.21	0.11
Li	0.21	0.23	0.88	0.40	0.83	0.38	0.27	1.26	0.21	1.13	0.18	1.00	0.68
Y-site	5.37	5.32	5.64	4.55	5.62	4.49	4.38	5.45	4.48	5.37	4.32	5.48	4.78
Yvac	0.63	0.68	0.36	1.45	0.38	1.51	1.62	0.55	1.52	0.63	1.68	0.52	1.22
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.03	0.02	0.03	0.08	0.02	0.09	0.10	0.04	0.07	0.04	0.07	0.07	0.05
K	1.79	1.82	1.80	1.69	1.85	1.63	1.60	1.78	1.73	1.81	1.66	1.71	1.72
Rb	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.13	0.09	0.15	0.09	0.11	0.08
Cs	0.01	0.01	0.06	0.04	0.06	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
X-site	1.84	1.89	1.89	1.82	1.93	1.77	1.74	1.96	1.89	2.00	1.83	1.90	1.85
F	1.19	0.94	0.79	0.89	0.95	0.86	0.70	0.64	0.59	0.70	0.54	1.85	1.28
Cl	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
OH	2.80	3.05	3.20	3.11	3.04	3.14	3.30	3.36	3.41	3.30	3.46	2.15	2.72
Z-site	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
类型	Fe-bi	Fe-bi	sid	phg	sid	phg	phg	pro	phg	pro	phg	pro	Li-phg
Mg <sup>#</sup>	25.97	24.16	18.41	28.92	19.26	28.80	31.19	2.40	3.76	2.42	3.58	8.70	9.06

注: phg 为多硅白云母; pro 为黑鳞云母; sid 为铁叶云母; Fe-bi 为富铁黑云母; Li-phg 为富锂多硅白云母; Mg<sup>#</sup>=100Mg/(Mg+Mn+Fe)。bdl. 表示低于检测限; T-site 为硅氧四面体层中阳离子数; Y-site 为八面体层中阳离子数; Yvac 为八面体层中空穴数; X-site 为云母结构层中大阳离子数; Z-site 为附加阴离子数。括号内数字为分析点数。带\*的元素含量根据相关计算得到



### 2 分析方法

本文云母化学成分在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的 JEOL JXA8100 型电子探针上分析, 采用工作条件为: 电压 15 kV, 电流  $2 \times 10^{-8}$  A, 束斑直径 1  $\mu\text{m}$ , ZAF 法校正。采用的标样主要为: 含钛角闪石(Ti)、磷灰石(Ca, F)、斜长石(Na, Al)、钾长石(K)、方钠石(Si, Cl)、磁铁矿(Fe)、铯榴石(Rb, Cs)、蔷薇辉石(Mn)、镁铝榴石(Mg)。绝大部分元素在电子探针分析时的检测限为 100~300  $\mu\text{g/g}$ , 部分元素检测限优于 100  $\mu\text{g/g}$ 。

云母的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  值根据待定阳离子数法<sup>[25]</sup> 计算得到,  $\text{H}_2\text{O}$  含量按照(F、Cl、OH)位置全部被阴离子填充的情况计算,  $\text{Li}_2\text{O}$  含量根据 Tischendorf *et al.*<sup>[26-27]</sup> 报道的方法计算, 最后以(O、OH、Cl/2、F/2) 为 24 计算云母结构式中的阳离子数。

为了得到岩浆演化过程中云母类矿物成分的系统性变化, 实验分析还选择了具有环带的云母, 从其中心向边部每间隔 10~20  $\mu\text{m}$  进行一次分析, 代表性分析结果见表 1。

### 3 云母成分特征及分类

西华山花岗岩中的云母成分变化较大, 大多数元素含量具有较宽的变化范围, 如  $\text{SiO}_2$  35.45%~48.50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16.71%~38.68%,  $\text{FeO}^T$  0.16%~23.15%,  $\text{TiO}_2$  bdl.~4.09%,  $\text{MgO}$  bdl.~4.87%,  $\text{F}$  0.29%~3.97%。根据 Tischendorf *et al.*<sup>[26]</sup> 的判别图解(图 3), 西华山花岗岩中的云母可以分为二八面体和三八面体两类; 三八面体云母主要包括了 Li-Fe 质云母及 Mg-Fe 质向 Li-Fe 质过渡的云母, 二八面体云母基本上落在 Li-Al 质云母的区域。云英岩样品 XHS10-1 中云母类型为黑鳞云母和富锂多硅白云母; 白云母花岗岩 XHS10-7 中有黑鳞云母和多硅白云母; 黑云母花岗岩 XHS10-3 中所测到的云母均为富铁黑云母; 黑云母花岗岩 XHS10-11 中主要为铁叶云母和多硅白云母。

前人的研究成果表明, 岩浆演化程度与云母类型变化之间存在对应关系, 即随着岩浆演化程度的升高, 云母会逐渐向铁锂云母, 甚至是锂云母方向演化<sup>[26]</sup>, 这一结果已经在世界各地的花岗岩及花岗

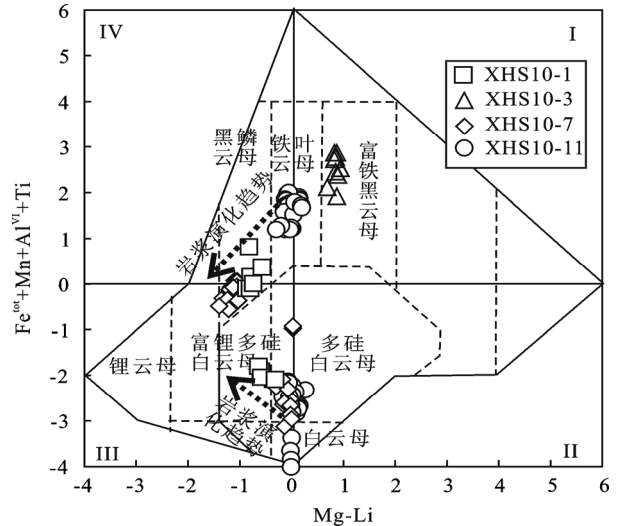


图 3 云母分类图(据 Tischendorf *et al.*<sup>[26]</sup>)  
Fig.3 The nomenclature of micas using the  $\text{Fe}^{tot}+\text{Mn}+\text{Al}^{VI}+\text{Ti}$  versus Mg-Li diagram of Tischendorf *et al.*<sup>[26]</sup>  
□Mg-Fe 质云母; □Mg-Al 质云母; □Li-Al 质云母; □Li-Fe 质云母  
, , and quadrants are respectively for Mg-Fe, Mg-Al, Li-Al and Li-Fe series

伟晶岩的演化过程中得到证实<sup>[28-30]</sup>。西华山钨矿区岩体亦由早期的黑云母花岗岩演化为晚期的二云母花岗岩<sup>[6]</sup>。因此, 根据所研究样品的岩相学特征及其云母类型的变化, 可以判断出本文中分析样品所代表的演化顺序应为黑云母花岗岩 XHS10-3→斑状二云母花岗岩 XHS10-11→白云母花岗岩 XHS10-7→云英岩 XHS10-1。

另外, 在所研究样品的黑云母边部常出现暗色环带结构(背散射电子像)或白云母, 呈不规则过渡变化或港湾状(图 4a, 图 4b), 环带区域的 F、FeO 和  $\text{Li}_2\text{O}$  含量明显下降,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量上升, 与核部区域的成分有很大差异(图 4c; 表 2), 根据 Tischendorf *et al.*<sup>[26]</sup> 的分类方案, 其属于多硅白云母(表 1, 表 2)。

另外, 样品 XHS10-11 的钾长石中出现白云母和方解石共生的现象(图 4c, 图 4d), 其中的白云母经电子探针成分分析后确认为多硅白云母, 与环带结构云母的边部成分类似(表 1)。

### 4 讨论

#### 4.1 云母环带结构成因及其流体交代作用

西华山含矿花岗岩中的云母具有环带结构, 表

表2 环带结构云母由核部到边部的电子探针分析结果(%)  
Table 2 Representative electron-microprobe analyses from the core to the rim of the zoning micas

点号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	核部 ----->													边部
SiO <sub>2</sub>	40.66	40.74	40.38	40.78	40.19	41.05	39.72	40.89	42.14	42.46	42.26	45.37	48.10	48.50
TiO <sub>2</sub>	0.29	0.29	0.28	0.32	0.32	0.23	0.25	0.21	0.26	0.22	0.22	0.55	0.35	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.58	24.59	24.78	24.84	24.70	24.98	25.73	26.12	25.58	27.41	27.30	30.13	30.87	32.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70	1.91	1.97	1.93	1.98	1.88	1.95	1.83	1.88	2.14	2.19	1.19	0.80	0.84
FeO	13.46	13.27	13.42	13.56	13.80	12.64	12.63	11.92	12.10	11.54	11.69	5.72	3.76	3.91
MnO	1.32	1.32	1.34	1.30	1.34	1.21	1.27	1.18	1.21	1.15	1.12	0.50	0.31	0.25
MgO	0.24	0.24	0.23	0.25	0.22	0.25	0.22	0.22	0.22	0.19	0.24	0.18	0.21	0.26
CaO	0.01	0.01	bdl.	0.01	bdl.	0.01	bdl.	bdl.	bdl.	bdl.	bdl.	0.02	0.04	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.19	0.21	0.23	0.23	0.21	0.24	0.33	0.23	0.18	0.13	0.15	0.02	0.09
K <sub>2</sub> O	9.71	9.49	9.23	9.28	9.20	9.29	9.33	9.46	8.81	9.48	9.37	10.11	9.55	8.41
Rb <sub>2</sub> O	1.38	1.39	1.46	1.55	1.57	1.57	1.34	1.37	1.32	1.48	1.35	1.17	1.13	1.09
Cs <sub>2</sub> O	0.05	0.05	0.08	0.16	0.26	0.05	0.16	0.06	0.11	0.29	bdl.	0.16	0.03	bdl.
F	1.74	1.74	1.69	1.86	2.35	2.63	2.77	2.46	2.25	2.02	1.63	0.85	0.61	0.50
Cl	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	bdl.	0.02	bdl.	bdl.	bdl.	0.01	0.01	0.02	0.01
Li <sub>2</sub> O*	2.09	2.12	2.01	2.13	1.96	2.20	1.82	2.16	2.52	0.70	0.50	0.18	0.11	0.08
H <sub>2</sub> O*	3.28	3.29	3.29	3.25	2.98	2.89	2.74	3.00	3.15	3.27	3.42	3.93	4.14	4.26
总量	100.09	99.91	99.67	100.69	100.10	99.98	99.02	100.18	100.84	101.67	100.73	99.87	99.78	100.64
	以 22 个氧为基准计算的离子数													
Si	5.93	5.93	5.90	5.91	5.88	5.95	5.86	5.89	5.99	6.02	6.03	6.28	6.51	6.46
Al	2.07	2.07	2.10	2.09	2.12	2.05	2.14	2.11	2.01	1.98	1.97	1.72	1.49	1.5
T-site	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al	2.15	2.15	2.17	2.15	2.14	2.22	2.34	2.32	2.27	2.60	2.62	3.19	3.43	3.54
Ti	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.06	0.04	0.03
Fe <sup>tot</sup>	1.83	1.83	1.86	1.85	1.91	1.74	1.78	1.63	1.64	1.60	1.63	0.79	0.51	0.52
Fe <sup>3+</sup>	0.21	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.20	0.20	0.23	0.24	0.12	0.08	0.08
Fe <sup>2+</sup>	1.62	1.62	1.64	1.64	1.69	1.53	1.56	1.44	1.44	1.37	1.40	0.66	0.43	0.44
Mn	0.16	0.16	0.17	0.16	0.17	0.15	0.16	0.14	0.15	0.14	0.14	0.06	0.04	0.03
Mg	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05
Li	1.22	1.23	1.18	1.24	1.15	1.28	1.08	1.25	1.43	0.40	0.29	0.10	0.06	0.04
Y-site	5.44	5.46	5.45	5.48	5.44	5.46	5.43	5.42	5.56	4.79	4.75	4.23	4.11	4.21
Yvac	0.56	0.54	0.55	0.52	0.56	0.54	0.57	0.59	0.44	1.21	1.25	1.77	1.90	1.79
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Na	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	0.09	0.06	0.05	0.04	0.04	0.01	0.02
K	1.81	1.76	1.72	1.72	1.72	1.72	1.76	1.74	1.60	1.71	1.71	1.78	1.65	1.43
Rb	0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.13	0.13	0.12	0.14	0.12	0.11	0.10	0.09
Cs	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
X-site	1.99	1.95	1.92	1.94	1.95	1.93	1.96	1.96	1.79	1.92	1.87	1.94	1.76	1.55
F	0.80	0.80	0.78	0.85	1.09	1.21	1.30	1.12	1.01	0.91	0.74	0.37	0.26	0.21
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH	3.20	3.20	3.21	3.15	2.91	2.79	2.70	2.88	2.99	3.09	3.26	3.63	3.74	3.79
Z-site	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
类型	pro	pro	pro	pro	pro	pro	pro	pro	pro	phg	phg	phg	phg	phg

注：pro 为黑鳞云母；phg 为多硅白云母；带\*的元素含量根据相关计算得到

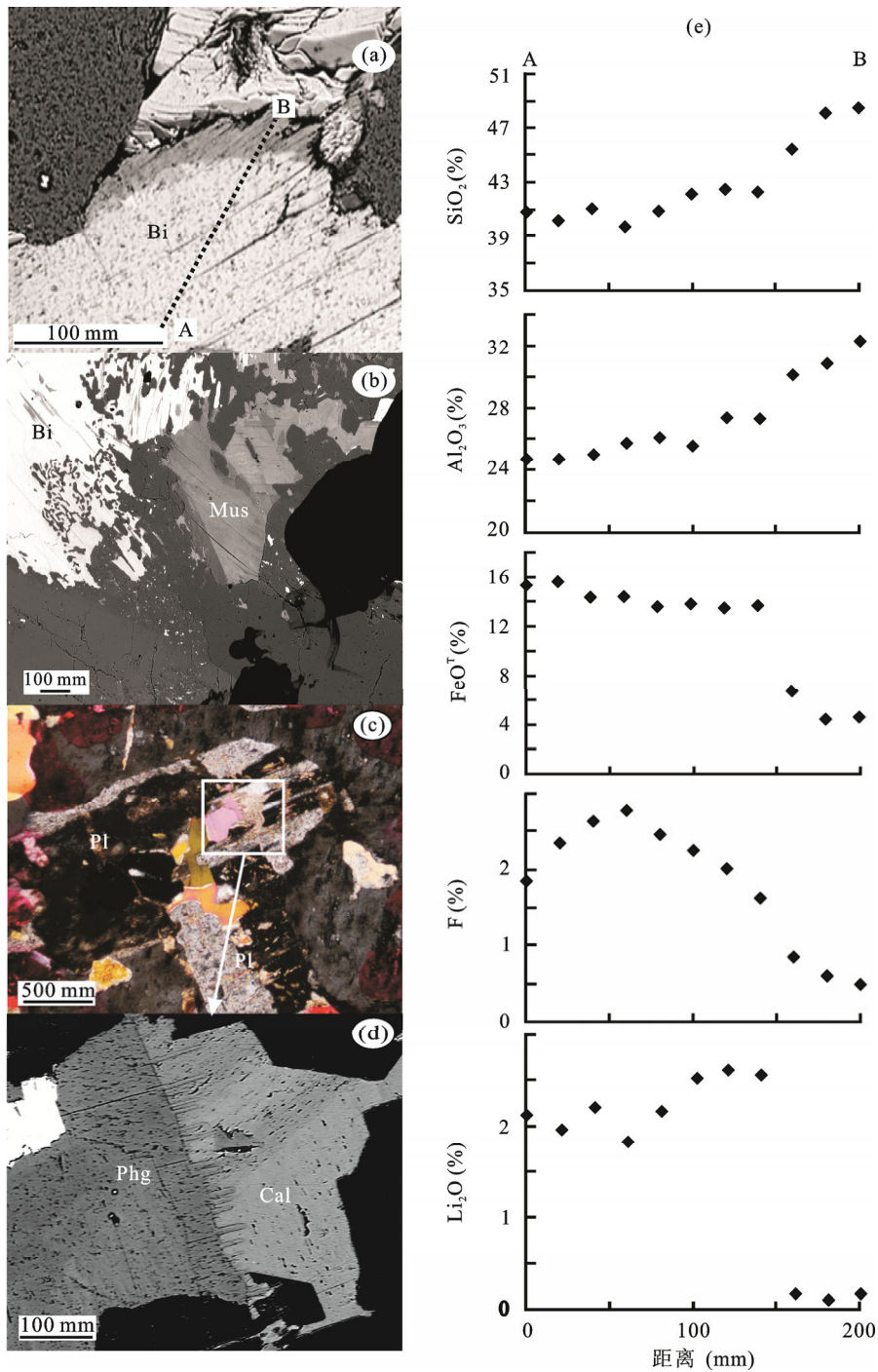


图 4 (a)黑云母环带结构(背散射电子像); (b)呈筛孔状黑云母(背散射电子像); (c)长石中包裹的多硅白云母和方解石(正交偏光); (d)长石晶粒间共生多硅白云母和方解石(背散射电子像); (e)黑云母环带从中心(A)到边部(B)的成分变化  
 Fig.4 Back-scattered-electron images of (a) the zoning protolithionite, and (b) biotite with cribriform rim; (c, d) Intergrowth of phengite and calcite in the interstices between the feldspars (c. cross-polarized light; d. back-scattered-electron image); (e) Traverse analyses of the zoning biotite from core (A) to rim (B) shown by the line in (a)

Bi 为黑云母; Ms 为白云母; Cal 为方解石; Phg 为多硅白云母

Abbreviations: biotite (Bi); muscovite (Ms); calcite (Cal); phengite (Phg)

明云母结晶过程中熔体成分发生了改变, 造成这种变化的原因主要有三种<sup>[31]</sup>: (1)岩浆混合或者同化混染作用; (2)岩浆演化; (3)亚固相线下流体交代作用。岩浆混合作用是造成云母环带结构的主要原因

之一, 形成的云母通常具有核-幔构造, 核部为原岩浆时期生长的部分, 幔部为岩浆混合后生长的部分, 边界处由于降压熔融或过热熔融而呈浑圆状或者被熔蚀成港湾状甚至筛孔状, 并有蠕虫状白云母充填

于其中<sup>[31]</sup>。显然,本文所观察到的西华山花岗岩的云母环带结构由黑云母核部和白云母边部组成,并不具有上述岩浆混合成因的核-幔构造特征。虽然西华山二云母花岗岩中亦有黑云母在边部被熔蚀成筛孔状(图 2c, 图 4b),但白云母呈片状生长在筛孔状黑云母外围间隙(图 2c, 图 4b),亦与上述岩浆混合作用形成的核-幔构造不同。

云母中的元素扩散速度较快,一般在岩浆演化过程中难以形成环带结构<sup>[32]</sup>。但是, Roda *et al.*<sup>[29]</sup>对纳米比亚 Karibib 伟晶岩的研究发现,白云母的边部随岩浆演化生长出锂云母环带。西华山花岗岩各样品具有不同的演化程度,因此仍需考虑岩浆演化是否为形成其云母环带结构的主要原因。稀有金属花岗岩的岩浆演化过程会导致岩浆中 Li 和 F 等组分的富集<sup>[33-40]</sup>,在 Karibib 伟晶岩中,环带结构云母的边部与中心部位相比,其 F 和 Li<sub>2</sub>O 含量均明显增高,在演化序列上边部云母演化程度也高于核部。西华山环带结构云母的边部与核部相比,其 F 和 Li<sub>2</sub>O 含量明显较低,从核部的三八面体类型的云母突变成边部的二八面体云母(图 4e),明显不同于 Karibib 伟晶岩中云母的岩浆演化成因环带结构特征,与稀有金属花岗岩的岩浆演化规律亦不相符。另外,岩浆演化成因的云母环带边界一般较为整齐平直<sup>[29]</sup>,而西华山花岗岩中的云母环带结构的核部与边部呈不规则过渡。因此,西华山花岗岩中云母环带结构也不太可能是岩浆演化成因。

实验岩石学研究表明,无论是在有水还是无水的情况下,高 F 花岗质熔体的岩浆过程都可以持续至 650 °C 左右<sup>[41-42]</sup>。而 Speer *et al.*<sup>[43]</sup>发现黑云母在接近固相线温度(650 °C)时会因流体交代作用被置换为白云母,反应式为“流体+黑云母(Bi)=白云母(Mus)+石榴子石(Grt)”<sup>[44]</sup>,新形成的白云母在低于固相线温度时仍能保持稳定直至发生其他变化。另外, Monier *et al.*<sup>[45]</sup>的实验研究表明,在固相线温度之上结晶出的浅色云母主要为白云母,而在固相线温度之下晶出的浅色云母则更可能为多硅白云母。西华山含矿花岗岩中的云母环带结构的边部成分均为多硅白云母,据此推断其为黑云母受流体交代作用的产物,表明在西华山复式岩体岩浆演化过程中有流体加入。样品 XHS10-11 中出现与多硅白云母共生的方解石(图 4c, 图 4d),则表明在西华山含矿花岗岩岩浆演化过程中加入的流体很可能富含 CO<sub>2</sub>,与 Wang *et al.*<sup>[3]</sup>的结论一致。

## 4.2 Li-F 元素迁移规律

在稀有金属花岗岩的岩浆演化过程中,体系的 F 和 Li 含量逐渐增高<sup>[28]</sup>,云母作为主要赋存矿物,其 F 和 Li 含量也应相应增加。

在西华山晚阶段花岗岩中,随岩浆演化程度的增高,岩浆成因云母(剔除了交代成因的云母)的 F 含量在岩浆演化过程中基本不变(图 5a),仅在后期的云英岩中略有升高(如图 5a),似乎与稀有金属花岗岩的演化规律相悖。但 Icenhower *et al.*<sup>[13]</sup>在 200 MPa H<sub>2</sub>O 和氧逸度  $f_{O_2} \approx NNO$  条件下的人造花岗岩实验研究表明, F 在黑云母-花岗质熔体中的分配系数

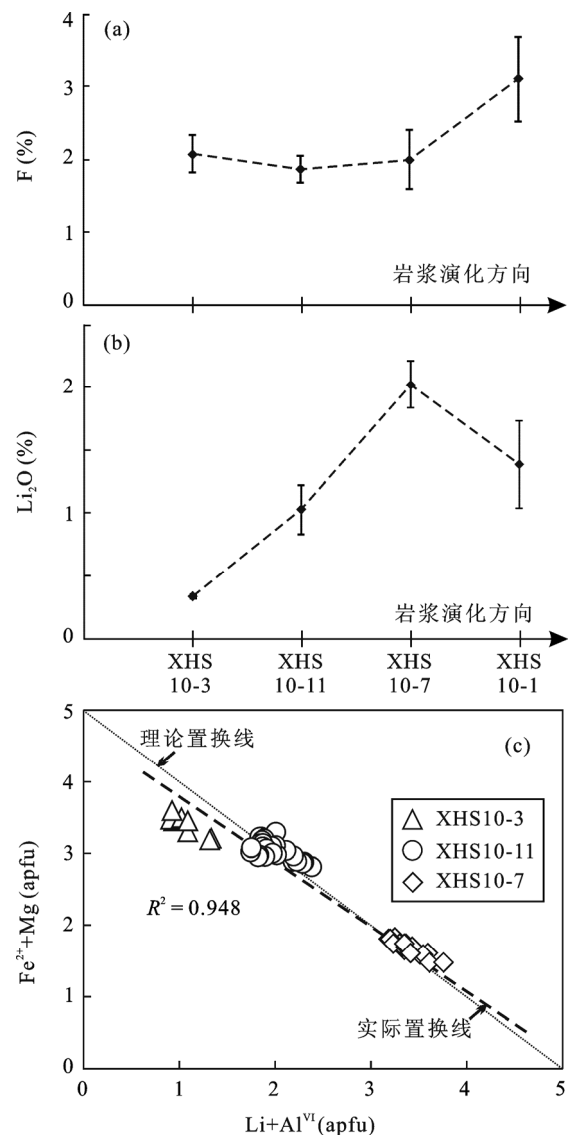


图 5 (a)云母 F 含量变化趋势; (b)云母 Li<sub>2</sub>O 含量变化趋势, 误差为标准偏差; (c)云母的 Li+Al<sup>VI</sup>-Fe<sup>2+</sup>+Mg 关系协变图<sup>[31]</sup>, apfu 为单位分子式中离子数

Fig. 5 (a, b) The evolution trend of F and Li<sub>2</sub>O in micas; error bar based on standard deviation; (c) Covariation of Li+Al<sup>VI</sup> and Fe<sup>2+</sup>+Mg in Mica<sup>[31]</sup>, apfu = atom per formula unit



$D_F^{Bi/melt}$  主要受控于黑云母中的  $Mg^{\#}$  值( $Mg^{\#}=100Mg/(Mg+Mn+Fe)$ ), 两者呈正相关关系。西华山花岗岩样品中云母的  $Mg^{\#}$  值从斑状黑云母花岗岩的 28 降低至白云母花岗岩的 2,  $D_F^{Bi/melt}$  也将随之下降, 这可能是造成其 F 含量并未随岩浆演化程度的增高而明显增加的主要原因。云母的  $D_F^{Bi/melt}$  降低有利于花岗质熔体中的 F 进一步富集, F 的富集可以有效地降低体系的固相线温度<sup>[36]</sup>, 从而有利于岩浆的高度演化以及稀有金属元素的富集成矿。

西华山晚阶段花岗岩中云母矿物的  $Li_2O$  含量在岩浆演化过程中逐渐升高, 并且这些云母的  $Fe^{2+}+Mg$  和  $Al+Li$  之间呈良好的负相关关系( $R^2=0.948$ , 图 5c), 根据 Li 元素与其他组分的相关关系可以推测, Li 进入云母晶格的置换反应主要为“ $Fe^{2+}+Mg \rightarrow Al+Li$ ”。但是, 相比于白云母花岗岩, 晚期云英岩的云母  $Li_2O$  含量总体较低(图 5b)。一般认为, 云英岩的形成与热液活动有关, 其云母的  $Li_2O$  含量变化很可能与流体性质变化有关。

总体上, 晚期云英岩阶段的云母具有高 F、低  $Li_2O$  的特征(图 5a, 图 5b), 表明这一阶段的流体相对富 F、贫  $Li_2O$ , 明显不同于早期富  $CO_2$  流体贫 F 低  $Li_2O$  的特征, 推测在西华山钨矿成矿过程中亦可能存在与柿竹园钨锡矿类似的成矿流体不连续演化现象<sup>[46]</sup>, 但具体成因有待进一步研究。

### 4.3 W 成矿作用机制

前人对流体包裹体的研究表明, 华南钨矿床含钨石英脉及含矿花岗岩中的矿化流体中富含  $CO_2$ <sup>[47]</sup>。西华山花岗岩中存在富  $CO_2$  流体交代成因的白云母, 这也佐证了西华山花岗岩的钨成矿作用与岩浆演化过程中有富  $CO_2$  流体的参与密切相关。W 属于典型的亲氧元素, 在自然界中通常以  $W^{6+}$  的氧化态形式与  $O^{2-}$  结合成  $WO_4^{2-}$  离子。因此, W 在热液中主要以钨酸根( $WO_4^{2-}$ )或钨酸盐的形式迁移, 对于低温溶液, 只有碱性或弱酸性, W 才能以  $WO_4^{2-}$  的形式存在<sup>[48]</sup>; 流体中高含量的  $CO_2$  可以缓冲岩浆演化过程中体系 F 增加对溶液 pH 值的影响, 将有利于 W 的稳定和迁移。

W 在高 F、Cl 岩浆体系的演化过程中倾向于进入残余熔体中<sup>[49-50]</sup>, 在高分异的稀有金属花岗岩的演化过程中逐渐富集, 其最终成矿可能与体系氧逸度发生变化有关<sup>[51]</sup>。根据黑云母氧逸度图解<sup>[52]</sup>, 西华山晚阶段花岗岩中相对早期的样品(XHS10-3)落

入 NNO 与 HM( $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ )反应线之间, 相对晚期的样品(XHS10-11 和 XHS10-7)大部分落入 NNO 与 QFM( $SiO_2-Fe_2SiO_4-Fe_3O_4$ )反应线之间(图 6), 表明在岩浆演化过程中体系氧逸度降低。

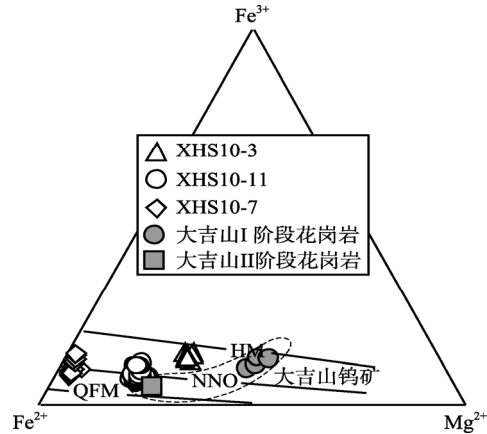


图 6 西华山花岗岩基于云母成分的氧逸度图解(据 Wones et al.<sup>[52]</sup>)

Fig.6 The oxygen fugacity of the Xihuashan granite estimated by mica compositions (after Wones et al.<sup>[52]</sup>). 虚线区域内为大吉山钨矿成矿花岗岩的氧逸度范围<sup>[52]</sup> Dotted line denotes the range of oxygen fugacity of the Dajishan tungsten-ore granite<sup>[52]</sup>

体系氧逸度的改变对于 W 的价态影响作用不大<sup>[53-54]</sup>, 但是对于 Fe、Mn 等过渡金属元素的价态影响却很大。氧逸度降低可使  $Fe^{3+}$  被部分还原成  $Fe^{2+}$ , Mn 也将主要以二价离子  $Mn^{2+}$  的形式存在于熔体中, 并在岩浆演化的最后阶段与  $WO_4^{2-}$  离子结合形成黑钨矿(分子式为 $[Fe,Mn]WO_4$ )。因此, 西华山钨矿区晚期花岗岩中云母矿物成分的变化特征反映体系的氧逸度发生变化, 即从高氧逸度环境转变为氧逸度相对较低的环境, 将有利于高演化岩浆体系最终形成黑钨矿。大吉山钨矿<sup>[55]</sup>与西华山钨矿成矿花岗岩中云母具有相同的变化趋势, 氧逸度落入相似范围(图 6); 另外, 世界其他钨矿的晚期岩浆体系均具有相似的氧逸度特征(低于  $10^{-21}$ )<sup>[51,56]</sup>, 均说明氧逸度的降低有利于钨成矿。但是, 西华山钨矿区花岗岩岩浆演化后期氧逸度发生变化的原因仍有待研究。

## 5 结 论

- (1)在西华山含矿花岗岩岩浆演化过程中有富含  $CO_2$ 、相对贫 F 的流体加入, 其特征与晚期云英岩阶段的富 F 贫 Li 流体性质不同。
- (2)在岩浆演化过程中, F 主要保留于熔体相, 将

有利于岩浆的高度演化和稀有金属元素的富集成矿。

(3)西华山成矿岩体在岩浆演化过程中氧逸度曾降低,有利于钨矿形成。

#### 参考文献(References):

- [1] Le Bel L, Li Y, Sheng J. Granitic evolution of the Xihuashan-Dangping (Jiangxi, China) tungsten-bearing system[J]. *Tschermaks Min Petr Mitt*, 1984, 33: 149–167.
- [2] Maruéjol P, Cuney M, Turpin L. Magmatic and hydrothermal R.E.E. fractionation in the Xihuashan granites(SE China)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1990, 104(6): 668–680.
- [3] Wang Rucheng, Fontan F, Chen Xiaoming, Hu Huan, Liu Changshi, Xu Shijin, de Parseval P. Accessory minerals in the Xihuashan Y-enriched granite complex, southern China: A record of magmatic and hydrothermal stages of evolution[J]. *Can Mineral*, 2003, 41(3): 727–748.
- [4] Shen Weizhou, Xu Shijin, Wang Yinxi, Yang Jiedong. Study on the Nd-Sr isotope of the Xihuashan granite[J]. *Chinese Sci Bull*, 1994, 39(8): 653–657.
- [5] 常海亮, 黄惠兰. 西华山钨矿床中熔融包裹体的初步研究与矿床成因探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 2002, 21(2): 143–150. Chang Hai-liang, Huang Hui-lan. A preliminary investigation of melt inclusions and genesis of Xihuashan tungsten deposit[J]. *Acta Petrol Mineral*, 2002, 21(2): 143–150 (in Chinese with English abstract).
- [6] 刘家远. 西华山钨矿的花岗岩组成及与成矿的关系[J]. *华南地质与矿产*, 2002 (3): 97–101. Liu Jia-yuan. Composition of Xihuashan granites and relationship to tungsten metallogenesis[J]. *Geol Mineral Resour South China*, 2002 (3): 97–101 (in Chinese with English abstract).
- [7] 陈振胜, 张理刚. 蚀变围岩氧同位素组成的系统变化及其地质意义: 以西华山钨矿为例[J]. *地质找矿论丛*, 1990, 5(4): 69–79. Chen Zhen-sheng, Zhang Li-gang. Hydrogen and oxygen isotopes study on altered rocks and its geological significance—with the example of Xihuashan tungsten ore deposit[J]. *Contrib Geol Mineral Resour Res*, 1990, 5(4): 69–79 (in Chinese with English abstract).
- [8] 黄惠兰, 常海亮, 付建明, 汪雄武, 李桃叶. 西华山脉钨矿床的形成压力及有关花岗岩的侵位深度[J]. *矿床地质*, 2006, 25(5): 562–571. Huang Hui-lan, Chang Hai-liang, Fu Jian-ming, Wang Xiong-wu, Li Tao-ye. Formation pressure of wolframite-vein deposits and emplacement depth of related granite in Xihuashan, Jiangxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 2006, 25(5): 562–571 (in Chinese with English abstract).
- [9] 吴永乐, 梅勇文, 刘鹏程. 西华山钨矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1–317. Wu Yong-le, Mei Yong-wen, Liu Peng-cheng. *The Geology of Xihuashan Tungsten Deposit*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 1–317 (in Chinese).
- [10] 黄小龙, 徐义刚, 杨启军, 陈林丽. 滇西莪中晚始新世高镁富钾火山岩中单斜辉石斑晶环带结构的成因: 岩浆补给-混合过程[J]. *高校地质学报*, 2007, 13(2): 250–260. Huang Xiao-long, Xu Yi-gang, Yang Qi-juan, Chen Lin-li. Genesis of compositional zoning of clinopyroxene phenocrysts in the Wozhong late Eocene high-Mg ultrapotassic lavas, western Yunnan, China: Magma replenishment-mixing process[J]. *Geol J China Univ*, 2007, 13(2): 250–260 (in Chinese with English abstract).
- [11] Förster H J, Tischendorf G, Trumbull R B, Gottsmann B. Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany[J]. *J Petrol*, 1999, 40(11): 1613–1645.
- [12] Henry D J. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms[J]. *Am Mineral*, 2005, 90(2/3): 316–328.
- [13] Icenhower J P, London D. Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa H<sub>2</sub>O[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1997, 127(1): 17–29.
- [14] Johan Z, Johan V. Accessory minerals of the Cinovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: Indicators of petrogenetic evolution[J]. *Mineral Petrol*, 2005, 83(1): 113–150.
- [15] Rieder M, Huka M, Kučerová D, Minařík L, Obermajer J, Povondra P. Chemical composition and physical properties of lithium-iron micas from the Krušné hory Mts. (Erzgebirge)[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1970, 27(2): 131–138.
- [16] Roda E, Pesquera A, Velasco F. Micas of the muscovite-lepidolite series from the Fregeneda pegmatites (Salamanca, Spain)[J]. *Mineral Petrol*, 1995, 55(1): 145–157.
- [17] Wang F Y, Li C Y, Ling M X, Zhang H, Sun Y L, Sun W D. Geochronology of the Xihuashan tungsten deposit in southeastern China: Constraints from Re-Os and U-Pb dating [J]. *Resour Geol*, 2011, 61(4): 414–423.
- [18] 张文兰, 华仁民, 王汝成, 李惠民, 屈文俊, 季建清. 赣南漂塘钨花岗岩成岩年龄与成矿年龄的精确测定[J]. *地质学报*, 2009, 83(5): 659–670. Zhang Wen-lan, Hua Ren-min, Wang Ru-cheng, Li Hui-min, Qu Wen-jun, Ji Jian-qing. New dating of the Piaotang granite and related Tungsten mineralization of southern Jiangxi[J]. *Acta Geol Sinica*, 2009, 83(5): 659–670 (in Chinese with English abstract).
- [19] 刘志超, 吴福元, 郭春丽, 赵子福, 杨进辉, 孙金凤. 磷钨矿 U-Pb 年龄激光原位 ICP-MS 测定[J]. *科学通报*, 2011, 56(33): 2772–2781. Liu Zhichao, Wu Fuyuan, Guo Chunli, Zhao Zifu, Yang Jinhui, Sun Jingfeng. *In situ* U-Pb dating of xenotime by laser ablation (LA)-ICP-MS[J]. *Chinese Sci Bull*, 2011, 56(33): 2948–2956.
- [20] 杨競红, 陈欣阳, 王旭东. 江西荡坪钨花岗岩年代学与成矿流体地球化学研究[J]. *矿物学报*, 2009, 29(增刊): 339–340. Yang Jing-hong, Chen Xin-yang, Wang Xu-dong. The geochemical research about the geochronology and evolution of ore-forming fluid of tungsten ore field in Xihuashan

- granites[J]. *Acta Mineral Sinica*, 2009, 29(S1): 339–340 (in Chinese with English abstract).
- [21] Mckee E H, Rytuba J J, Xu K Q. Geochronology of the Xihuashan composite granitic body and tungsten mineralization, Jiangxi Province, South China[J]. *Econ Geol*, 1987, 82(1): 218–223.
- [22] 刘家齐, 汪雄武, 曾贻善, 王晓地. 西华山花岗岩及钨锡铍矿田成矿流体演化[J]. *华南地质与矿产*, 2002 (3): 91–96.  
Liu Jia-qi, Wang Xiong-wu, Zeng Yi-shan, Wang Xiao-di. Xihuashan granite and evolution of ore-forming fluid of tungsten-tin-beryllium ore field[J]. *Geol Mineral Resour South China*, 2002 (3): 91–96 (in Chinese with English abstract).
- [23] Ishihara S, Wang P A, Kajiwaru Y, Watanabe Y. Origin of sulfur in some magmatic-hydrothermal ore deposits of South China[J]. *Bull Geol Survey Japan*, 2003, 54(3/4): 161–169.
- [24] 朱金初, 饶冰, 熊小林, 李福春, 张佩华. 富锂氟含稀有矿化花岗岩质岩石的对比和成因思考[J]. *地球化学*, 2002, 31(2): 141–151.  
Zhu Jin-chu, Rao Bing, Xiong Xiao-lin, Li Fu-chun, Zhang Pei-hua. Comparison and genetic interpretation of Li-F rich, rare-metal bearing granitic rocks[J]. *Geochimica*, 2002, 31(2): 141–151 (in Chinese with English abstract).
- [25] 林文蔚, 彭丽君. 由电子探针分析数据估算角闪石, 黑云母中的  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ [J]. *长春地质学院学报*, 1994, 24(2): 155–162.  
Lin Wen-wei, Peng Li-jun. The estimation of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  contents in amphibole and biotite from EPMA data[J]. *J Changchun Univ Sci Technol*, 1994, 24(2): 155–162 (in Chinese with English abstract).
- [26] Tischendorf G, Gottesmann B, Foerster H J, Trumbull R B. On Li-bearing micas; estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation [J]. *Mineral Mag*, 1997, 61(6): 809–834.
- [27] Tischendorf G, Foerster H J, Gottesmann B. The correlation between lithium and magnesium in trioctahedral micas; improved equations for  $Li_2O$  estimation from  $MgO$  data[J]. *Mineral Mag*, 1999, 63(1): 57–74.
- [28] Van Lichtervelde M, Grégoire M, Linnen R L, Béziat D, Salvi S. Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2008, 155(6): 791–806.
- [29] Roda E, Keller P, Pesquera A, Fontan F. Micas of the muscovite–lepidolite series from Karibib pegmatites, Namibia[J]. *Mineral Mag*, 2007, 71(1): 41–62.
- [30] Roda E, Pesquera A, Gil Crespo P, Torres Ruiz J. From granite to highly evolved pegmatite: A case study of the Pinilla de Fermoselle granite–pegmatite system (Zamora, Spain) [J]. *Lithos*, 2012, doi: 10.1016/j.lithos.2012.04.027.
- [31] 刘昌实, 陈小明, 王汝成, 张西兰, 胡欢. 广东南昆山 A 型花岗岩定年和环带云母研究[J]. *地质评论*, 2005, 51(2): 193–201.  
Liu Chang-shi, Chen Xiao-ming, Wang Ru-cheng, Zhang Wen-lan, Hu Huan. Isotopic dating and origin of complexly zoned micas for A-type Nankunshan aluminous granite[J]. *Geol Rev*, 2005, 51(2): 193–201 (in Chinese with English abstract).
- [32] Spear F S, Florence F P. Thermobarometry in granulites: pitfalls and new approaches[J]. *Precamb Res*, 1992, 55(1–4): 209–241.
- [33] Li Fuchun, Zhu Jinchu, Rao Bing, Jin Zhangdong, Zhang Linsong. Origin of Li-F-rich granite: Evidence from high P-T experiments[J]. *Sci China (D)*, 2004, 47(7): 639–650.
- [34] Breiter K, Škoda R, Uher P. Nb-Ta-Ti-W-Sn-oxide minerals as indicators of a peraluminous P-and F-rich granitic system evolution: Podlesí, Czech Republic[J]. *Mineral Petrol*, 2007, 91(3): 225–248.
- [35] Dingwell D B, Scarfe C M, Cronin D J. The effect of fluorine on viscosities in the system  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ : Implications for phonolites, trachytes and rhyolites[J]. *Am Mineral*, 1985, 70: 80–87.
- [36] Hua Renmin, Chen Peirong, Zhang Wenlan, Liu Xiaodong, Lu Jianjun, Lin Jinfu, Yao Junming, Qi Huawen, Zhang Zhanshi, Gu Shengyan. Metallogenic systems related to Mesozoic and Cenozoic granitoids in South China[J]. *Sci China (D)*, 2003, 46(8): 816–829.
- [37] Parat F, Bucher K. Topaz-fluorite granites from the Black Forest, Germany: Evolution of F-rich felsic magmas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73(suppl): 992.
- [38] Pichavant M, Manning D. Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites: The contribution of experimental data[J]. *Phys Earth Planet In*, 1984, 35(1–3): 31–50.
- [39] Thomas R, Förster H J, Rickers K, Webster J D. Formation of extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluids during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: A melt/fluid-inclusion study[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2005, 148(5): 582–601.
- [40] Xiong X L, Zhao Z H, Zhu J C, Rao B. Phase relations in albite granite- $H_2O$ -HF system and their petrogenetic applications[J]. *Geochem J*, 1999, 33(3): 199–214.
- [41] Manning D A C. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1981, 76(2): 206–215.
- [42] Snow E, Kidman S. Experiments on melting in the granite system: Water absent, fluorine enriched[J]. *American Geophysical Union Eos*, 1990, 71: 649.
- [43] Speer J A, Becker S W. Evolution of magmatic and subsolidus AFM mineral assemblages in granitoid rocks: Biotite, muscovite, and garnet in the Cuffytown Creek pluton, South Carolina[J]. *Am Mineral*, 1992, 77: 821–833.
- [44] Abbott R N. AFM liquidus projections for granitic magmas, with special reference to hornblende, biotite and garnet[J]. *Can Mineral*, 1981, 19(1): 103–110.
- [45] Monier G, Robert J L. Muscovite solid solutions in the system  $K_2O-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ : An experimental study at 2 kbar  $P_{H_2O}$  and comparison with natural Li-free white micas[J]. *Mineral Mag*, 1986, 50(356): 257–266.
- [46] 陈骏. 柿竹园钨锡砂卡岩矿床中成矿流体的不连续演化现

- 象[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1993, 29(3): 439-447.  
Chen Jun. Discontinuous evolution of the Shizhuyuan W, Mo, Bi and Sn skarn system in South China: Fluid inclusion studies[J]. J Nanjing Univ (Nat Sci), 1993, 29(3): 439-447 (in Chinese with English abstract).
- [47] 王永磊. 湘南钨锡多金属矿集区构造-岩浆-成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2008.  
Wang Yong-lei. Tectonic-magma-mineralization of the W-Sn polymetallic ore concentration area in southern Hunan Province[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2008 (in Chinese with English abstract).
- [48] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1-232.  
Liu Ying-jun, Ma Dong-sheng. The Geochemistry of Tungsten[M]. Beijing: Science Press, 1987: 1-232 (in Chinese).
- [49] Keppler H, Wyllie P J. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-HF[J]. Contrib Mineral Petrol, 1991, 109(2): 139-150.
- [50] Linnen R L. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+ F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites[J]. Econ Geol, 1998, 93(7): 1013-1025.
- [51] Sato K. Tungsten skarn deposit of the Fujigatani mine, southwest Japan[J]. Econ Geol, 1980, 75(7): 1066-1082.
- [52] Wones D R, Eugster H P. Stability of biotite: Experiment, theory, and application[J]. Am Mineral, 1965, 50: 1228-1272.
- [53] Farges F, Linnen R L, Brown G E Jr. Redox and speciation of tin in hydrous silicate glasses: A comparison with Nb, Ta, Mo and W[J]. Can Mineral, 2006, 44(3): 795-810.
- [54] Linnen R L. The effect of water on accessory phase solubility in subaluminous and peralkaline granitic melts[J]. Lithos, 2005, 80(1): 267-280.
- [55] 蒋国豪. 氟、氯对热液钨、铜成矿的制约——以江西德兴铜矿、大吉山钨矿为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2004.  
Jiang Guo-hao. Chlorine and fluorine control on copper and tungsten mineralization in hydrothermal deposits-cases of Dexing porphyry copper deposit and Dajishan tungsten deposit in Jiangxi Province[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [56] Sánchez S M T, Benito M C M, Pérez M L C. Mineralogical and physiochemical evolution of the Los Santos Scheelite Skarn, Salamanca, NW Spain[J]. Econ Geol, 2009, 104(7): 961-995.