江南钨矿带东段长岭尖钨多金属矿床成矿年代、成矿流体特征及成因分析

王静[1)]，张达玉[1)]，张飞[1)]，翁望飞[2)]，许红兵[2)]，
孟翔[1)]，杨华炜[1)]，周涛发[1)]
1）合肥工业大学资源与环境工程学院，合肥，230009；
2）安徽省地质矿产勘查局332地质队，安徽黄山，245000

内容提要：长岭尖矿床是江南钨矿带东段新发现的钨多金属矿床。笔者等测得长岭尖矿床的辉钼矿Re-Os同位素的加权平均年龄为133.8±1.3 Ma，与矿区深部同时代白云母花岗岩密切相关。根据长岭尖矿床的矿化蚀变组合特征，其成矿期次从早到晚可分为：黑钨矿—硫化物—石英阶段（阶段Ⅰ）、硫化物—石英阶段（阶段Ⅱ）和方解石—石英阶段（阶段Ⅲ）。矿物流体包裹体测温显示，其成矿温度和盐度从阶段Ⅰ（281～386℃，0.70%～10.11% $NaCl_{eq}$）⟶阶段Ⅱ（186～317℃，0.70%～4.03% $NaCl_{eq}$）⟶阶段Ⅲ（156～202℃，0.70%～2.07% $NaCl_{eq}$），逐渐降低。长岭尖矿床硫化物中的 $\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$ 范围介于−4.5‰～2.8‰（阶段Ⅰ和阶段Ⅱ），矿化共生的石英流体包裹体（阶段Ⅰ和阶段Ⅱ）的 $\delta D_{V\text{-}SMOW}$ 介于−70.3‰～−58.3‰和石英中 $\delta^{18}O_{石英}$ 换算得到的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值介于−0.1‰～4.8‰，均指示成矿流体主要为岩浆水，有少量大气降水混入，从早到晚大气降水比例逐渐增高。长岭尖矿床钨的沉淀主要受控于流体不混溶作用，硫化物矿物的沉淀主要受控于流体混合作用。综合分析显示，长岭尖矿床与江南钨矿带钨矿床类似，成矿流体均来源于岩浆水，且后期都存在大气降水加入的特点。

关键词：Re-Os同位素定年；流体包裹体；H—O同位素；S同位素；江南钨矿带

江南造山带东段近年来陆续勘探发现了众多大型—超大型钨多金属矿床，如朱溪、大湖塘、逍遥、竹溪岭、东源和高家塝等（陈雪霏等，2013；李岩等，2014；王德恩等，2011；施珂等，2017；任康达等，2022），已探明的钨（WO_3）资源量>6.0 Mt，成为世界上最大的钨矿带，被称为江南钨矿带（Mao Jingwen et al.，2017；毛景文等，2020）。长岭尖矿床是江南钨矿带东段新发现的钨多金属矿床（安徽省地矿局332地质队，2021），矿化以含矿石英脉为主，钻孔揭露的白云母花岗岩和花岗斑岩分别形成于131.4±1.9 Ma（待发表数据）和122.7±1.8 Ma（张飞等，2023）。然而，对于长岭尖矿床矿化与哪一期岩浆作用有关还未厘定，该矿床成矿流体来源和演化尚不清楚，这些不足显著制约了长岭尖钨矿床成因的深入认识。

基于此，笔者等在对长岭尖钨多金属矿床详细地质调查基础上，对辉钼矿开展了Re-Os同位素定年；根据矿化蚀变特征划分了成矿期次，进一步开展了流体包裹体测温和激光拉曼测量，以及氢氧硫等稳定同位素等分析。据此探讨了长岭尖矿床成矿年代和成矿流体演化过程。本次工作为长岭尖矿床成因提供了证据，同时为江南钨矿带钨多金属成矿规律提供了依据。

1 区域地质

江南钨矿带位于长江中下游成矿带和钦杭（钦州—杭州）成矿带之间，与长江中下游成矿带近似平行展布（图1a）。江南钨矿带东段是指鄱阳湖以东的皖南和赣北地区，区域上出露有中元古代到早古生代地层，可分为变质基底和沉积盖层两部分。变质基底由中、新元古界浅变质的板岩、砂岩、千枚岩夹变质火成岩等组成；沉积盖层由南华纪—早古

注：本文为国家自然科学基金资助项目（编号：42472099、41972076）、安徽省自然资源厅科技项目（编号：2021-K-9、2023-K-17）和安徽省公益性地质工作项目（编号：2021-g-2-11）的成果。
收稿日期：2024-04-30；改回日期：2024-09-09；网络首发：2024-10-20；责任编辑：章雨旭。Doi：10.16509/j.georeview.2024.10.055
作者简介：王静，女，1998年生，硕士研究生，矿物学岩石学矿床学专业；Email：2021110678@mail.hfut.edu.cn。通讯作者：张达玉，男，1985年生，教授，矿物学岩石学矿床学专业；Email：dayuzhang@hfut.edu.cn。

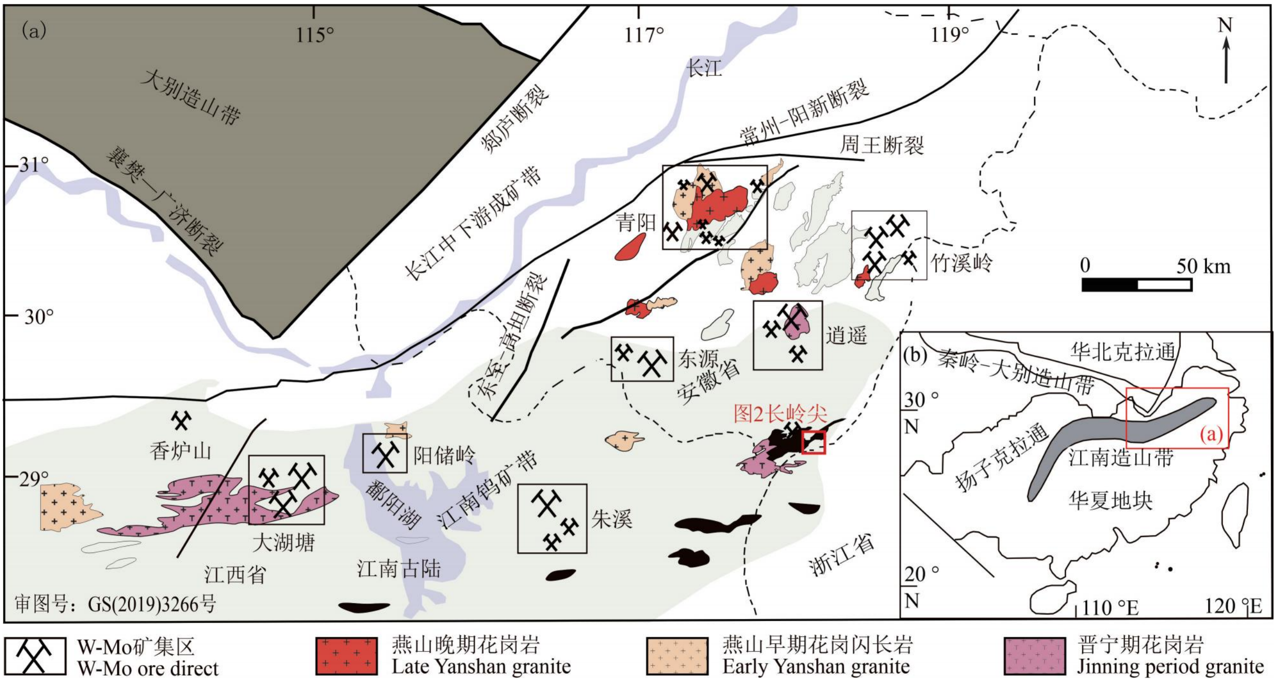

图 1 江南钨矿带地质简图(据 Mao Jingwen et al., 2017 修改)

Fig. 1 Geological map of the Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt (modified from Mao Jingwen et al., 2017)

生代的海相沉积岩组成(毛景文等,2020;薛怀民,2021)。区域地质构造运动强烈,以北北东—北东向断裂为主,其次为北西向与近东西向断裂。区内岩浆岩发育,以中酸性侵入体为主,多沿断裂带呈带状分布,时代上主要形成于晋宁期和燕山期(韩瑶等,2016),燕山期岩浆岩分布最广泛,且与区内钨成矿作用密切相关。带内自西向东发育有香庐山、大湖塘、阳储岭、朱溪、桂林郑、逍遥、竹溪岭等众多钨多金属矿床,探明钨资源量近 6.06 Mt(毛景文等,2020),该成矿带自南向北可进一步划分为大湖塘、朱溪、东源、逍遥、竹溪岭和青阳等钨—多金属矿化集中区(张达玉等,2017)。

2 矿床地质特征

长岭尖钨多金属矿床位于江南钨矿带东段,地处皖—浙—赣交汇部位(图 1),是一个以钨为主,伴生铷、钼、锡、铍等多金属矿床。根据勘探资料(安徽省地质矿产局 332 地质队,2022),长岭尖矿床已探明 WO_3 1364.4 t(平均品位 0.302%),Mo 1438.53 t,(平均品位 0.184%),此外,伴生铋、铍、银、钼金属总量 1653.37 t。

长岭尖钨多金属矿区出露地层主要为新元古代井潭组(Pt_3j)变质凝灰岩和流纹斑岩及南华系休宁组(Nhx)杂色砂岩,矿化分布受 NE 向断裂及韧性变形构造控制;矿区侵入岩发育,包括晋宁晚期的莲花山花岗岩体和沿着北东向岩株状展布的燕山期基性—酸性侵入体(图 2a)。据安徽省地质矿产局 332 地质队(2022)普查勘探成果,在该矿区深部(>600 m)有白云母花岗岩和花岗斑岩产出,其中白云母与钨钼成矿密切相关;花岗斑岩呈岩株状侵位于较早形成的白云母花岗岩中。长岭尖矿床矿化带总体走向呈北北东向(~30°)展布,长约 1.5 km,宽约 200~300 m,西南段因延伸至浙江省境内而未控制;矿区地表圈出低品位钨矿体 2 个、低品位铍—铋共生矿体 1 个、工业铋矿体 1 个、工业钨矿体 1 个。1 号主矿体倾角在 30°~75°之间,呈上陡下缓的特点,矿化不均匀,走向上及倾向上均具尖灭再现特征。

长岭尖矿床以含矿石英脉为主要矿化特征,脉宽度 1~17 cm,单脉长度 50~700 m 不等(图 2b)。该矿床主要矿石矿物为黑钨矿、白钨矿、辉钼矿(图 3a—c),次为黄铜矿、磁黄铁矿、辉银矿、辉铋矿等;脉石矿物主要有石英、钾长石、白云母、绿泥石、方解石等。矿石多为自形—半自形粒状结构,脉状、浸染状构造。矿床围岩蚀变发育,具有以矿化石英脉为中心,向两侧逐渐钾化、云英岩化、绢云母化和绿泥石化的蚀变分带(图 3d—f)。根据对长岭尖不同含

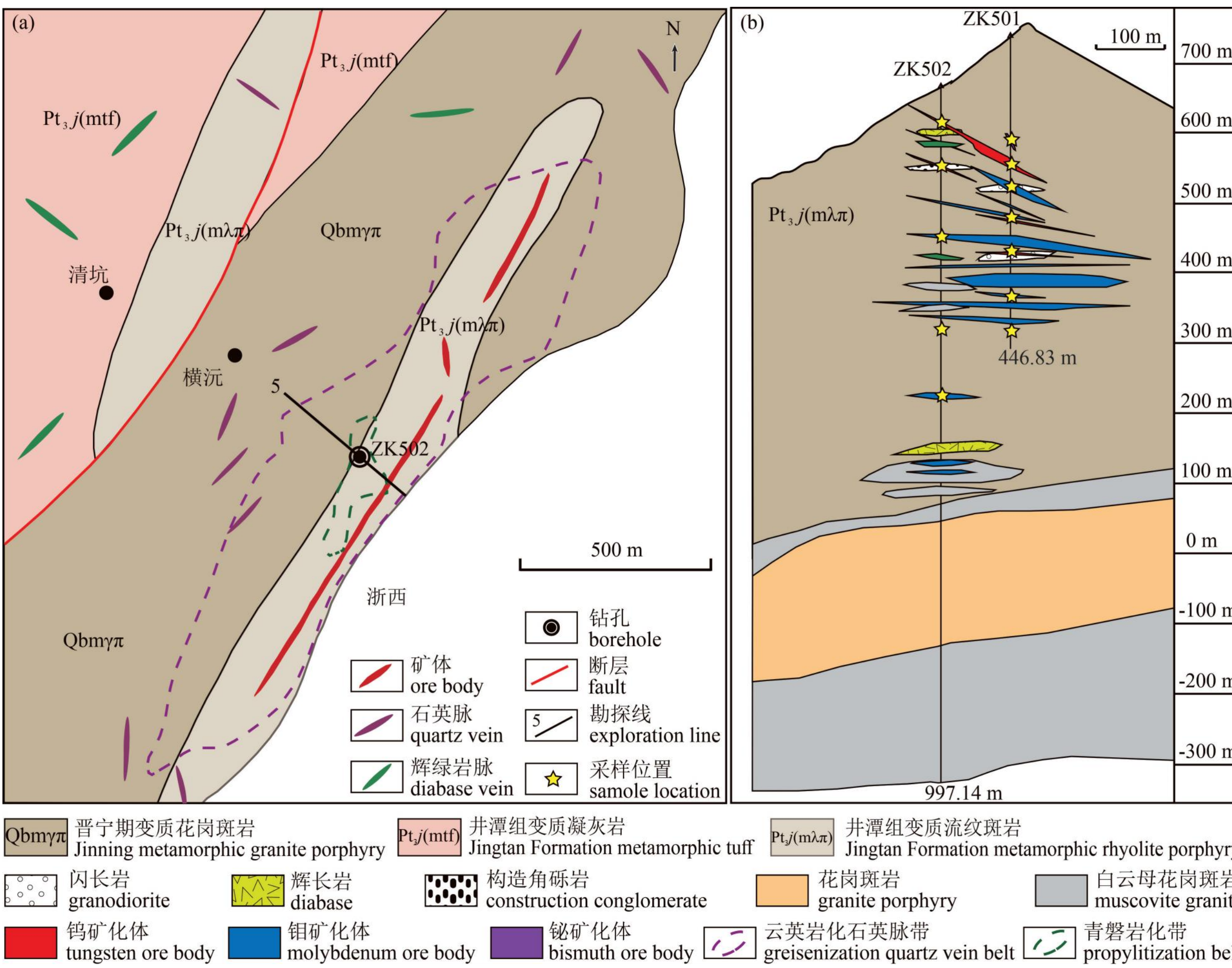

图 2 江南钨矿带东段长岭尖矿区钨多金属矿床地质图：长岭尖矿区地质图(a)和5线钻孔剖面图(b)(据罗家元等,2021)

Fig. 2 Geological map (a) and profile of the No. 5 line drill holes (b) of the Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt (modified after Luo Jiayuan et al., 2021)

矿石英脉的矿物组合特征,将其先后分为以下 3 个阶段:

黑钨矿—硫化物—石英阶段(阶段Ⅰ):以石英脉中发育白钨矿—黑钨矿—白云母为特征,宽 1~10 cm 之间,主要发育黑钨矿,少量白钨矿、黄铁矿、辉钼矿等,是钨的主要成矿阶段。钨矿化主要发育在石英脉体的两侧(图 4a、b),粒径一般小于 2 mm,晶形不规则,可见少量绿柱石(图 4c、d),常伴有云英岩化、绢云母化(图 4e、f)。有辉钼矿、辉铋矿等硫化物呈细粒集合体状在石英脉中间及两侧零星分布。

硫化物—石英阶段(阶段Ⅱ):该阶段石英脉宽度在 0.1~3 cm 之间,脉体较直,石英脉中主要发育黄铁矿、辉钼矿等,另有少量的辉铋矿、黄铜矿、闪锌矿等硫化物(图 4g—i),基本无钨矿化。辉钼矿呈叶片状,细粒集合体分布;辉铋矿呈半自形不等粒状分布于石英脉两侧;闪锌矿呈他形粒状,内部有乳滴状黄铜矿(图 4j)。矿体两侧发育有绢云母化、绿泥石化等蚀变。

方解石—石英阶段(阶段Ⅲ):石英脉脉宽 0.5~5 cm 之间,主要由石英组成,边缘发育方解石,无显著矿化(图 4k)。

3　样品采集与测试方法

本次开展研究的矿化蚀变样品(共 52 件)采自长岭尖矿床 ZK501 钻孔和 ZK502 钻孔。在细致的岩相学观察和期次划分基础上,进一步选择了黑钨矿—硫化物—石英阶段(阶段Ⅰ)矿石样品中的辉钼矿(4 件)进行 Re-Os 定年。对不同成矿阶段的石

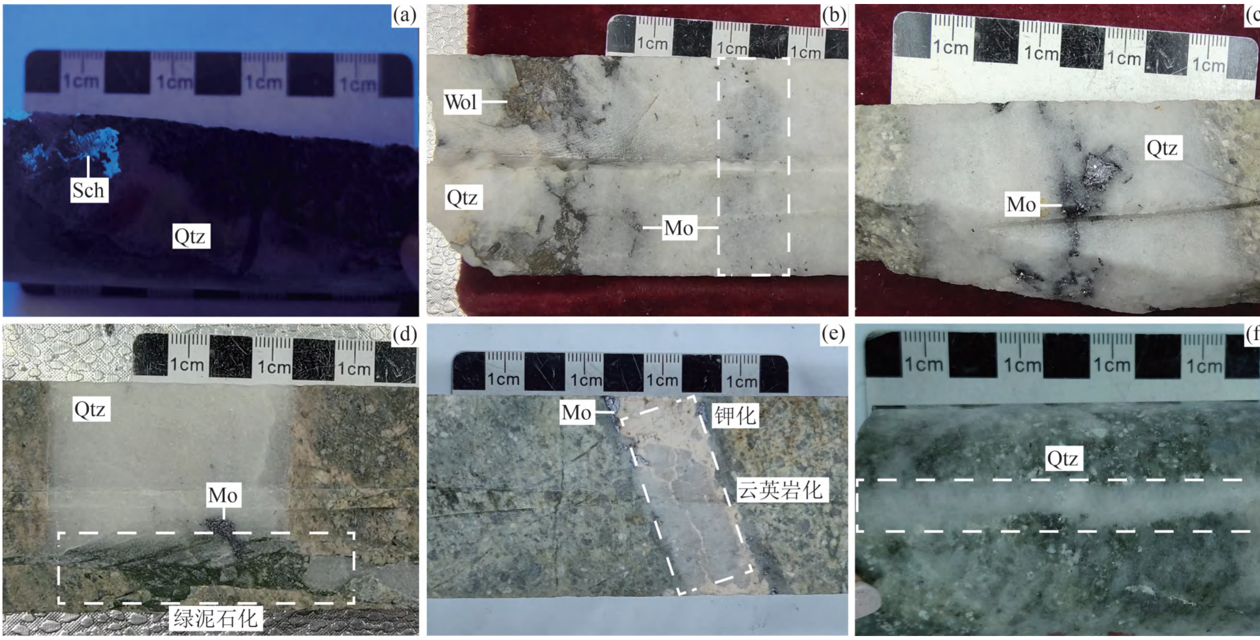

图 3 江南钨矿带东段长岭尖矿床不同类型石英脉矿石岩相学特征照片:(a)白钨矿—硫化物—石英脉中发育有团块状白钨矿;(b)黑钨矿—硫化物—石英脉中发育团块状黑钨矿和星点状辉钼矿;(c)钼矿化石英脉;(d)钼矿化石英脉边缘发育绿泥石化;(e)钼矿化石英脉边缘发育云英岩化、钾化;(f)无矿化石英脉

Fig. 3 Petrographic characteristics of multi-type quartz veins in the Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt: (a) massive scheelite grains occurring in tungsten-sulfide quartz veins. (b) massive wolframite and scattered molybdenite grains developing in tungsten-sulfide quartz veins. (c) molybdenum mineralized quartz veins. (d) chloritization developing in molybdenum mineralized quartz vein margins. (e) greisenization and potassium alteration in the margins of molybdenum mineralized quartz veins. (f) barren quartz veins

Qtz—石英;Sch—白钨矿;Mo—辉钼矿;Wol—黑钨矿; Cal—方解石

Qtz—quartz; Sch—scheelite; Mo—molybdenite; Wol—wolframite; Cal—calcite

英、方解石中流体包裹体进行了均一温度(156 点)、冰点温度(53 点)测试和激光拉曼成分分析(50 点);对阶段 I 和阶段 II 开展了石英 H—O 同位素(10 件)、硫化物 S 同位素(共 9 件,包括辉钼矿 5 件、黄铁矿 2 件、黄铜矿 1 件、辉铋矿 1 件)等稳定同位素地球化学分析。测试分析方法介绍如下:

3.1 辉钼矿 Re-Os 同位素定年

本次辉钼矿 Re-Os 同位素测试在国家地质实验测试中心完成。采用①Carius 管封闭溶样分解样品、②蒸馏分离 Os、③NaOH 法萃取分离 Re 等步骤进行 Re-Os 同位素化学分离提纯,其详细的化学分离过程和分析方法见有关文献(杜安道等, 2001; 屈文俊,杜安道, 2003)。Re-Os 同位素测试采用美国 TJA 公司生产的 TJA X-series ICPMS 测定同位素比值。对于 Re:选择质量数 185、187,用 190 监测 Os。对于 Os:选择质量数为 186、187、188、189、190、192,用 185 监测 Re。本次实验标准物质 GBW04435 (HLP),测定结果 Re:283.8±6.2;(证书标准值 283.6±6.2) ^{187}Os:659.0±14(证书标准值 659.0±14),同时测定 Re 与 Os 全流程空白水平分别为 27.5 pg 和 0.1 pg。实验全流程空白 Re 约为 10 pg,普 Os 约为 1 pg,远远小于所测样品中的铼、锇含量,不会影响实验中铼、锇含量的准确测定。

3.2 流体包裹体显微测温及激光拉曼光谱分析

本次流体包裹体的显微测温实验在合肥工业大学资源与环境工程学院流体包裹体实验室完成。仪器型号为英国 LINKAM THMS600 型冷热台,测温过程使用液氮冷冻、电炉丝加热,测温范围 -196 ~ 600℃,当分析温度低于 31 ℃时,其误差在±0.1 ℃之间,温度超过 31 ℃时,其误差在±0.2 ℃之间。包裹体显微测温使用 FIA(流体包裹体组合)的方法,选择不同阶段与矿石矿物共生的石英和方解石中沿矿物晶体生长带分布的包裹体组合(FIA)、晶面中随机孤立分布的包裹体等岩相学显示为原生包裹体

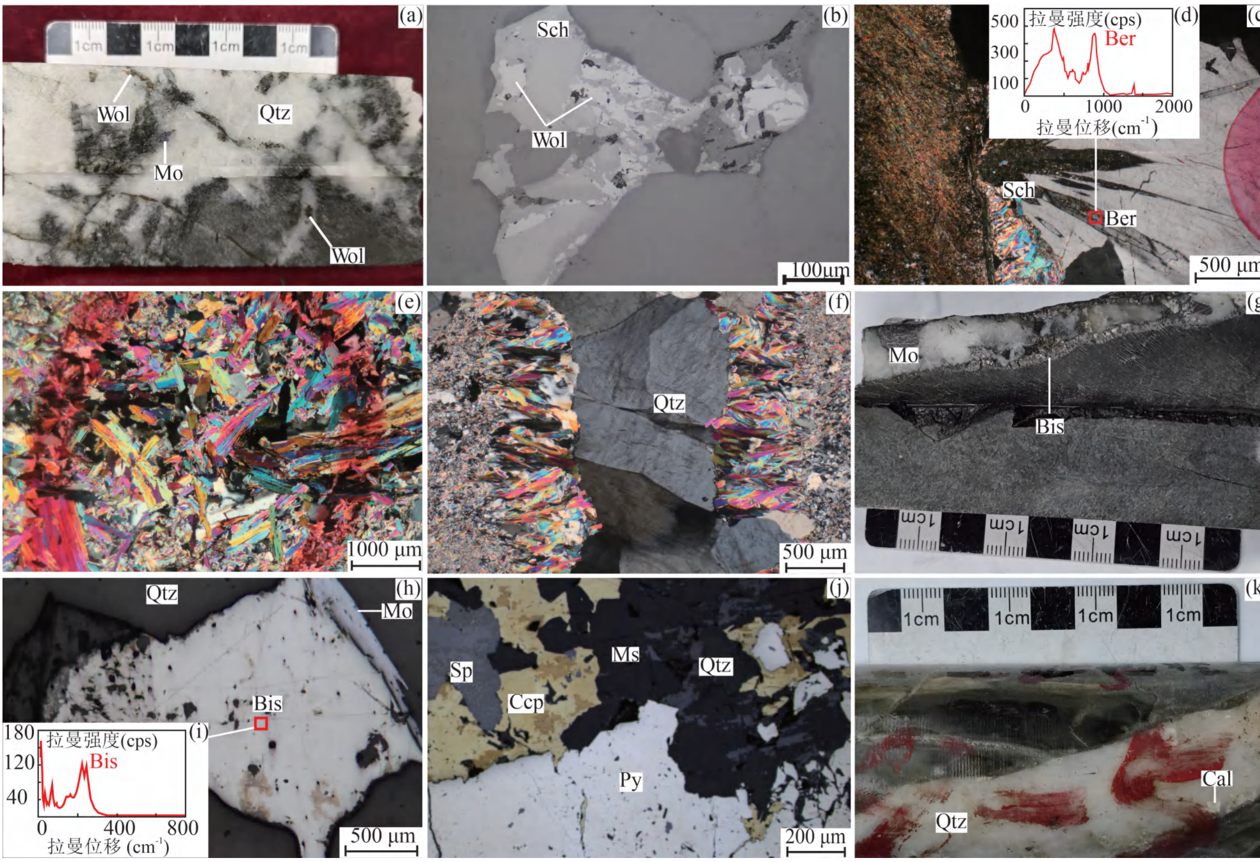

图 4 江南钨矿带东段长岭尖矿床矿化蚀变岩相学照片:(a)石英脉中发育有团块状黑钨矿和辉钼矿;(b)黑钨矿交代白钨矿;(c)白钨矿和绿柱石;(d)绿柱石拉曼峰位图;(e)阶段Ⅰ绢云母化;(f)云英岩化,云母呈定向排列生长;(g)辉铋矿—辉钼矿—石英脉;(h)石英脉中辉钼矿交代辉铋矿;(i)辉铋矿拉曼峰位图;(j)云英岩化, 发育黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿;(k)无矿化的方解石—石英脉

Fig. 4 Petrographic photos of typical mineralization and alteration samples in the Changlingjian deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt: (a) quartz veins containing clusters of scheelite and wolframite; (b) wolframite replacing scheelite; (c) scheelite and beryl; (d) beryl Raman peak map; (e) sericitization of stage I; (f) greisenization with oriented arrangement of mica; (g) bismuthinite—molybdenite—quartz veins; (h) substitution of molybdenite with bismuth sulfide in quartz veins; (i) raman peak map of bismuthinite; (j) greisenization, development of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite; (k) barren calcite—quartz veins

Qtz—石英;Sch—白钨矿;Ber—绿柱石;Mo—辉钼矿;Bis—辉铋矿;Ccp—黄铜矿;Wol—黑钨矿;Py—黄铁矿;
Ms—白云母;Sp—闪锌矿; Cal—方解石

Qtz—quartz; Sch—scheelite; Ber—beryl; Mo —molybdenite; Bis—bismuthinite; Ccp—chalcopyrite; Wol—wolframite;
Py—pyrite; Ms—muscovite; Sp—sphalerite; Cal—calcite

(Roedder,1984;卢焕章等,1990,2000,2004)用均一法获得均一温度、冷冻法获得冰点温度。使用 Steele-MacInnis 等(2012)计算软件计算包裹体盐度,详细方法流程见王静等(2023)。

激光拉曼光谱分析在合肥工业大学资源与环境工程学院流体包裹体实验室完成。测试仪器为美国赛默飞 DXRII 型激光拉曼光谱仪,激光功率 10 mW, 激发波长 532 nm, 激光最小束斑 1 μm, 光谱分辨率为 5~8 cm^{-1},分析宽度为 0~6100 cm^{-1},使用软件“MONIC for dispersive Raman”进行各个参数的设置。激光预热开启后,将待测样品放置样品仓内,使用合适倍数的物镜观察,并在软件“设置”⟶光学台⟶“物镜”中选择一致的倍数;点击“设置”⟶“采集”⟶“采集曝光时间”(3~60 s)⟶“样品曝光”,预览采集时间 1 s,采集时间 3~60 s,样品曝光次数 8~30 次。

3.3　H—O—S 稳定同位素

本次石英和硫化物的 H、O、S 同位素分析在核

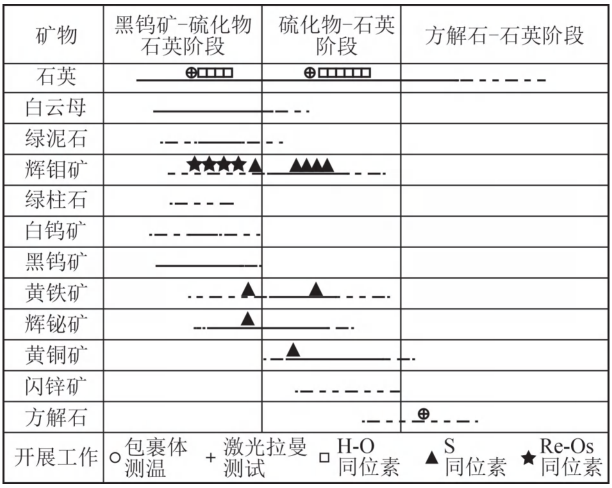

图 5 江南钨矿带东段长岭尖钨多金属矿床矿物生成顺序

Fig. 5 Mineral paragenesis sequence of the Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

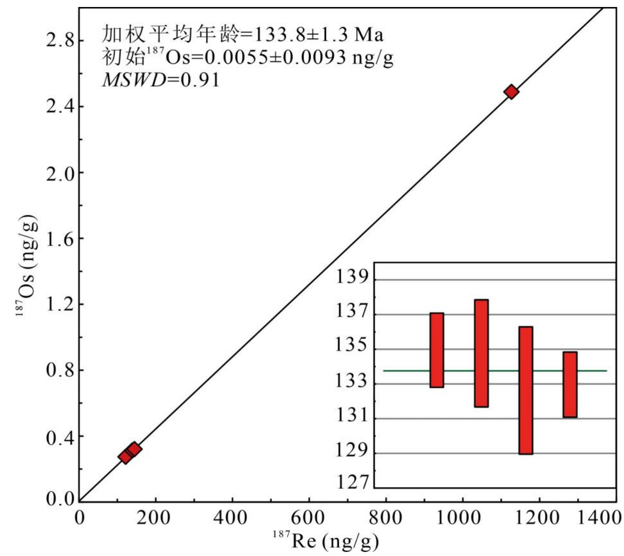

图 6 江南钨矿带东段长岭尖矿床辉钼矿 Re-Os 等时线图

Fig. 6 Re-Os dating isochron diagram and weighted mean age of molybdenite from Changlingjian tungsten deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。其中,石英流体包裹体的氢同位素分析采用锌还原法测定,所用仪器为 MAT-253 气体同位素质谱计。测量结果以 V-SMOW 为标准,记为 $\delta D_{V\text{-}SMOW}$,分析精度(相对误差)优于±1‰。氢同位素参考标准为国家标准物质北京大学标准水,其 $\delta D_{V\text{-}SMOW}=-64.8‰$,兰州标准水,其 $\delta D_{V\text{-}SMOW}=-84.55‰$。石英的氧同位素分析采用五氟化溴法测定,所用仪器为 Delta v advantage 质谱计,测量结果以 V-SMOW 为标准,记为 $\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$。分析精度(相对误差)优于±0.2‰。氧同位素标准参考标准为 GBW-04409、GBW-04410 石英标准,其 $\delta^{18}O$ 分别是 11.11‰±0.06‰ 和 -1.75‰±0.08‰(刘汉彬等,2013)。

矿石中硫化物的 S 同位素由矿石样品粉碎至 40~60 目后在双目镜下挑选黄铁矿、辉钼矿等单矿物,要求纯度大于 99%,随后被粉碎至 200 目进行硫同位素分析。本次实验测试仪器为 Delta v plus 气体同位素质谱计,分析精度(相对误差)优于±2%,测量结果以 V-CDT 为标准,记为 $\delta S^{34}_{V\text{-}CDT}$(刘汉彬等,2013)。

4 分析结果

4.1 辉钼矿 Re-Os 同位素年龄

长岭尖矿床阶段 I 的辉钼矿 Re-Os 同位素分析结果如表 1 所示。4 件辉钼矿样品 Re 含量在 193.7~1793.0 ng/g 之间,^{187}Os 含量在 0.27~2.49 ng/之间,初始 ^{187}Os 为 0.0055±0.0093 ng/,具有较高 Re 浓度和低的普 Os 浓度(Smoliar et al., 1996)。据衰变常数 $\lambda=1.666\times10^{-11}\ a^{-1}$(±1.02%)。所测 4 件样品的模式年龄在 132.4 ~135.0 Ma 之间,并求得其加权平均年龄为 133.8±1.3 Ma(MSWD=0.91)。本次测得的 4 个辉钼矿样品 Re-Os 等时线如图 6 所

表 1 江南钨成矿带东段长岭尖矿床辉钼矿 Re-Os 同位素测年数据

Table 1 Molybdenite Re-Os isotope dating results in the Changlingjian tungsten deposit in eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

样名	样重	Re (ng/g)		普 Os (ng/g)		^{187}Re (ng/g)		^{187}Os (ng/g)		模式年龄 Ma	
		测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度
ZK502-340	0.20021	193.7	2.0	0.0016	0.0003	121.7	1.3	0.2740	0.0026	135.0	2.3
ZK502-354-1	0.20011	221.4	4.0	0.0012	0.0007	139.1	2.5	0.3128	0.0043	134.8	3.3
ZK502-354-2	0.10018	230.6	2.2	0.0001	0.0044	144.9	1.4	0.3211	0.0022	132.8	2.0
ZK502-511	0.20016	1793	49	0.0028	0.0002	1127	31	2.489	0.016	132.4	4.0

注:不确定度为相对误差。

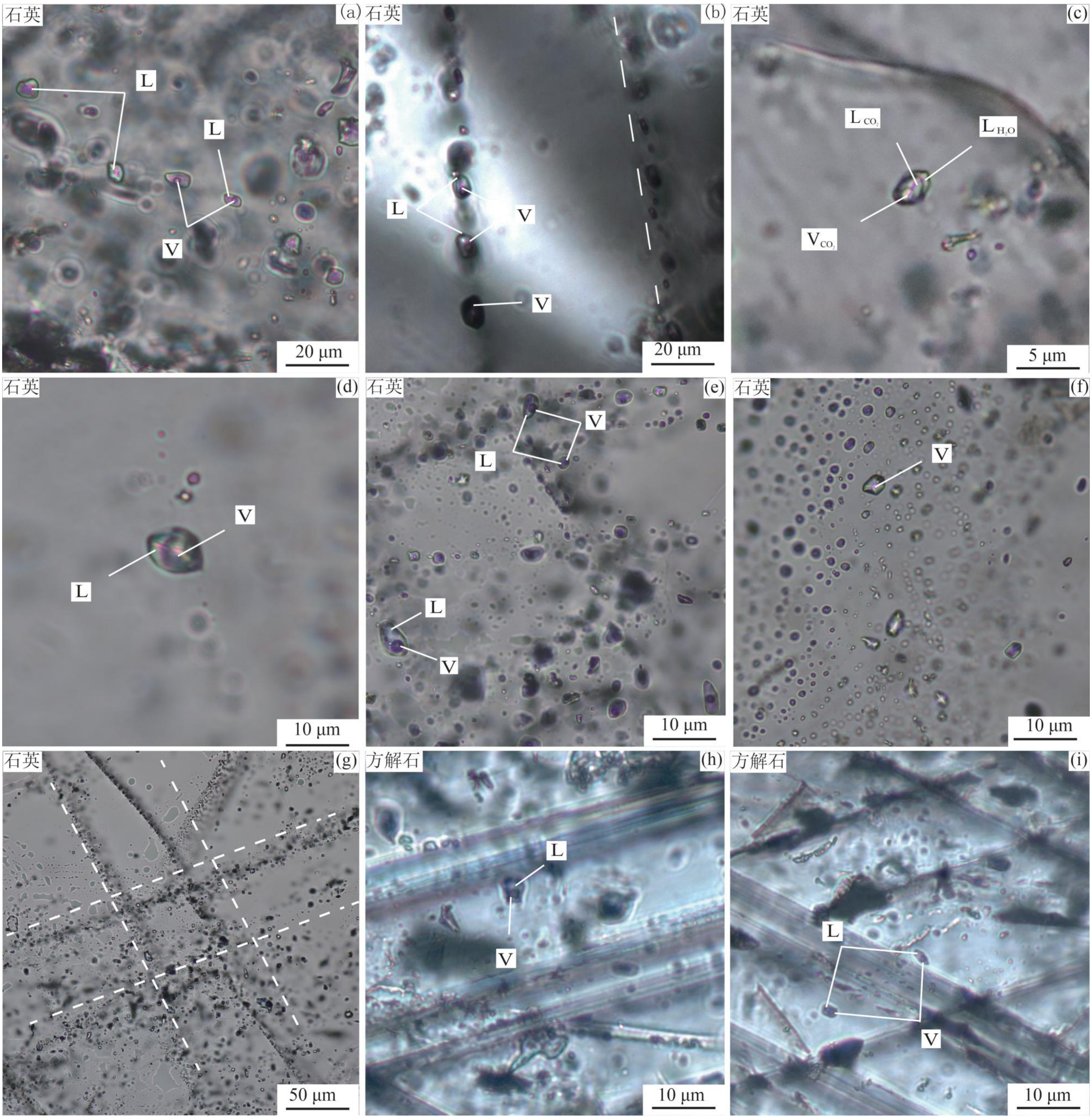

图 7 江南钨矿带东段长岭尖矿床不同阶段石英和方解石中流体包裹体照片:(a) 阶段Ⅰ石英中纯液相包裹体与气液两相包裹体共生;(b) 阶段Ⅰ石英中气液充填度差别较大的包裹体共生;(c) 阶段Ⅰ石英中富 CO_2 三相包裹体;(d) 阶段Ⅱ石英中富气相包裹体;(e) 阶段Ⅱ石英中富液相包裹体;(f) 阶段Ⅱ石英中纯气相包裹体;(g) 阶段Ⅱ石英中两个世代包裹体组合;(h)、(i) 阶段Ⅲ方解石中富液相包裹体

Fig. 7 Micro-photographs of fluid inclusions in the three stages quartz and calcite grains of Changlingjian deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt: (a) Coexistence of pure liquid phase inclusions and gas—liquid two-phase inclusions in stage Ⅰ quartz; (b) coexistence of inclusions with significant differences in gas—liquid filling degree in stage Ⅰ quartz; (c) three-phase inclusions rich in CO_2 in stage Ⅰ quartz; (d) inclusions rich in gas phase in stage Ⅱ quartz; (e) inclusions rich in liquid in stage Ⅱ quartz; (f) pure gas phase inclusions in stage Ⅱ quartz; (g) two-stage Inclusion assemblages distribute in the quartz crystal in stage Ⅱ quartz; (h) (i) liquid-rich inclusions in stage Ⅲ calcite

示,所测 4 件样品具有一致的线性关系,指示该年龄代表辉钼矿的形成年龄。

4.2 流体包裹体测温

长岭尖矿床的岩相学特征显示,3 个成矿阶段

中的石英和方解石中包裹体发育,大多在 3～20 μm 之间(图 7)。据流体包裹体室温相态分类(Roedder,1984;卢焕章等,2000,2004),该矿床的流体包裹体可分为 3 类:①纯气相包裹体(Ⅰ型,图 7a、b);②气液两相包裹体(Ⅱ型,图 7b);③含 CO_2 三相包裹体(Ⅲ型,图 7c)。矿床中气液两相包裹体根据其气液比进一步分为富气相包裹体(Ⅱb 型,气>液,图 7d)和富液相包裹体(Ⅱa 型,气<液,图 7f)。本次工作在晶体生长带分布的包裹体组合(FIA)、晶面中随机孤立分布的包裹体等(Roedder,1984;卢

表 2 江南钨成矿带东段长岭尖矿床不同阶段石英和方解石中流体包裹体显微测温结果

Table 2 Analytical results of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions from different mineralization stages in the Changlingjian deposit, eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

成矿阶段	样品号	主矿物	FIA	t_m(℃)		t_h(℃)		t_m(℃);盐度(% NaCleq)		t_h(℃)	
				范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
阶段Ⅰ	ZK502-222	石英	FIA1	−6.2～−0.6	−2.3(n=6)	322～347 L	334(n=11)	−6.7～−0.4; 0.70～10.11	−1.8(n=35); 2.87(n=35)	281～386	339(n=103)
			FIA2	−6.3～−0.8	−2.2(n=4)	349～379 L	366(n=10)				
			FIA3	−0.8、−0.7	(n=2)	334～355 L	348(n=6)				
			FIA4	−6.7	(n=1)	343～365 L	355(n=6)				
			孤立分布	未测得		317V	(n=1)				
	ZK502-85	石英	FIA1	−1.4	(n=1)	281～320 L	301(n=8)				
			FIA2	−6.6、−0.6	(n=2)	347～358 L	356(n=6)				
			FIA3	−2.2～−0.5	−1.1(n=3)	325～353 L	334(n=9)				
			FIA4	−0.4～−0.6	−0.5(n=3)	341～372 L	357(n=7)				
			孤立分布	−0.4	(n=1)	386L					
			孤立分布	未测得		290L					
			孤立分布	未测得		290L					
	ZK502-113	石英	FIA1	−0.8	(n=1)	312～347 L	329(n=5)				
			FIA2	−0.9	(n=1)	314～349 L	327(n=6)				
	QK-11	石英	FIA1	−3.4～−1.3	−2.0(n=3)	301～324 L	310(n=5)				
			FIA2	−1.5、−1.2		303～327 L	311(n=4)				
			孤立分布	未测得		347L					
			孤立分布	−3.5	(n=1)	293L					
	QK-14	石英	FIA1	−0.9	(n=1)	338～366 L	355(n=6)				
			FIA2	−6.2～−0.8	−2.8(n=3)	345～358 L	351(n=4)				
			FIA3	未测得		361～373 L	365(n=3)				
			孤立分布	未测得		337L					
阶段Ⅱ	ZK502-515	石英	FIA1	未测得		265～266 L	260(n=4)	−2.4～−0.4; 0.70～4.03	−1.1(n=17); 1.86(n=17)	186～317	235(n=47)
			孤立分布	未测得		317L					
	ZK502-146-1	石英	FIA1	−0.8		196～219 L	206(n=4)				
			FIA2	−2.4～−0.6	−1.2(n=7)	221～264 L	235(n=7)				
	ZK502-446	石英	FIA1	−1.3、−0.9	(n=2)	220～258 L	238(n=4)				
			孤立分布	−1.4	(n=1)	269.2L					
	ZK501-185-1	石英	FIA1	未测得		203～226 L	216(n=4)				
			孤立分布	未测得		247V					
			孤立分布	未测得		186V					
	ZK501-352	石英	FIA1	未测得		249～266 L	257(n=5)				
			FIA2	−1.5～−0.4	−1.0(n=6)	206～236 L	222(n=13)				
			孤立分布	未测得		274L					
			孤立分布	未测得		271L					
阶段Ⅲ	ZK501-185-2	方解石	FIA1	−0.4		156～161 L	159(n=5)	−0.6～−0.4; 0.70～1.05	−0.5(n=6); 0.82(n=6)	156～202	174(n=10)
			孤立分布	−1.2		201 L					
			孤立分布	−0.6		202 L					
			孤立分布	−0.6		189 L					
			孤立分布	−0.4		166 L					
			孤立分布	−0.4		188 L					

注:L 为均一到液相,V 为均一到气相;括号中数字为样品数。

焕章等,1990;2000;2004)岩相学特征,识别出原生流体包裹体基础上进一步开展测温实验,用于显微测温的包裹体主要为气液两相包裹体(Ⅱb、Ⅱb型)。由于 CO_2 三相包裹体的 CO_2 比例较小,且粒径极小,测温过程中未能观察到 CO_2 的相变,本次流体包裹体测温过程未能测得 CO_2 的三相点和 CO_2 笼形物熔化温度,本次对长岭尖矿床 3 个成矿阶段的石英和方解石开展了包裹体均一温度(156 点)、冰点温度(53 点)分析。根据冰点温度进一步计算了包裹体的盐度(Steele-MacInnis et al., 2012)。所得 3 个阶段的包裹体温度和盐度测算结果如表 2 和图 6a—f 所示。

阶段Ⅰ与白钨矿、黑钨矿共生的石英中流体包裹体主要为富液相包裹体(80%),少量富气相包裹体(20%)。本阶段流体包裹体均一温度范围介于 281~386℃,平均 339℃(n=103);冰点温度范围介于−6.7~−0.4℃,平均−1.8℃(n=35);计算得盐度范围介于 0.70% ~ 10.11% $NaCl_{eq}$,平均 2.87% $NaCl_{eq}$。

阶段Ⅱ与硫化物共生的石英主要发育富液相包裹体,少量富气相包裹体。本阶段流体包裹体的均一温度范围介于 186~317℃,平均 235℃(n=47);冰点温度范围介于−2.4~−0.4℃,平均−1.1℃(n=17);计算得盐度范围介于 0.70% ~ 4.03% $NaCl_{eq}$,平均 1.86% $NaCl_{eq}$(n=17)。

阶段Ⅲ中石英的流体包裹体大多小于 5 μm,因而选择方解石开展流体包裹体测温。方解石中主要发育富液相包裹体,测得该阶段方解石中流体包裹体的均一温度范围介于 156~202℃,平均 174℃(n=10);冰点温度范围介于−0.6~−0.4℃,平均−0.5℃(n=5);计算得盐度范围介于 0.70%~1.05% $NaCl_{eq}$,平均 0.82% $NaCl_{eq}$(n=5)。

4.3 流体包裹体激光拉曼成分分析

长岭尖矿床不同阶段流体包裹体激光拉曼分析如图 7 所示。阶段Ⅰ石英中气液两相的流体包裹体中气相成分主要有 CO_2、H_2O、CH_4(图 7a—c);阶段Ⅱ石英中气液两相的流体包裹体气相成分主要有 CO_2、H_2O(图 7d、e);阶段Ⅲ方解石气液两相流体包裹体的气相成分均为 H_2O(图 7f)。可见,长岭尖矿床气液两相流体包裹体中气相成分普遍为 CO_2、H_2O、CH_4,液相成分主要是 H_2O;纯气相包裹体成分普遍为 H_2O,少数为 CH_4。

4.4 H—O 同位素

长岭尖矿床成矿阶段(阶段Ⅰ和阶段Ⅱ)石英的 H—O 同位素测试结果如表 3 所示。阶段Ⅰ石英样品(n=4)$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ 值在 9.1‰~10.4‰之间,均值为 9.8‰;$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ 值在−65.4‰~−60.8‰之间,均值−62.4‰;阶段Ⅱ石英样品(n=6)$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$ 值在 9.6‰~10.4‰之间,均值 9.9‰;$\delta D_{V\text{-}SMOW}$ 值在−70.3‰ ~ −58.3‰之间,均值−62.5‰。根据石英—水同位素分馏方程(Clayton et al., 1972):

$$\frac{\delta^{18}O_{石英}}{‰}-\frac{\delta^{18}O_{H_2O}}{‰}=\frac{3.38\times10^6}{(T/K)^2}-3.40$$

其中 T 为均一温度,取对应阶段的平均温度,计算得到阶段Ⅰ石英样品的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值在 3.5‰~ 4.8‰之间,均值 4.1‰;阶段Ⅱ石英样品的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值在−0.1‰~0.7‰之间,均值 0.2‰。

表 3 江南钨成矿带东段长岭尖矿床主成矿阶段氢、氧同位素分析结果

Table 3 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of quartz fluid inclusions in the main mineralization stages, Changlingjian tungsten polymetallic deposit, in eastern sector of the Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

阶段	编号	载体矿物	$\delta D_{V\text{-}SMOW}$(‰)	$\delta^{18}O_{V\text{-}SMOW}$(‰)	温度(℃)	$\delta^{18}O_{H2O}$(‰)
阶段Ⅰ	ZK502-222	石英	−60.8	9.7	339	4.1
	ZK502-494	石英	−61.1	9.1	339	3.5
	ZK502-85	石英	−65.4	10.4	339	4.8
	ZK502-79	石英	−62.1	9.8	339	4.2
阶段Ⅱ	ZK502-146-1	石英	−60.7	9.8	235	0.1
	ZK502-113	石英	−58.3	10.4	235	0.7
	ZK502-165-1	石英	−61.6	10.2	235	0.5
	ZK502-569	石英	−65.2	9.6	235	−0.1
	ZK502-446	石英	−70.3	9.6	235	−0.1
	ZK502-596-2	石英	−58.8	9.6	235	−0.1

表 4 江南钨成矿带东段长岭尖钨多金属矿床主成矿阶段的硫化物 S 同位素分析表

Table 4 Sulfur isotopic composition of sulfides from the main mineralization stage, Changlingjian tungsten polymetallic deposit, eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

阶段	样品编号	矿物	$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT}$(‰)
阶段Ⅰ	ZK502-210	黄铁矿	1.7
阶段Ⅰ	ZK502-210	辉钼矿	2.1
阶段Ⅰ	ZK502-79	辉铋矿	−4.5
阶段Ⅱ	ZK502-494	辉钼矿	2.2
阶段Ⅱ	ZK502-165-2	辉钼矿	2.6
阶段Ⅱ	ZK502-406	辉钼矿	2.0
阶段Ⅱ	ZK502-290	辉钼矿	2.8
阶段Ⅱ	ZK502-165-1	黄铜矿	2.0
阶段Ⅱ	ZK502-165-1	黄铁矿	2.3

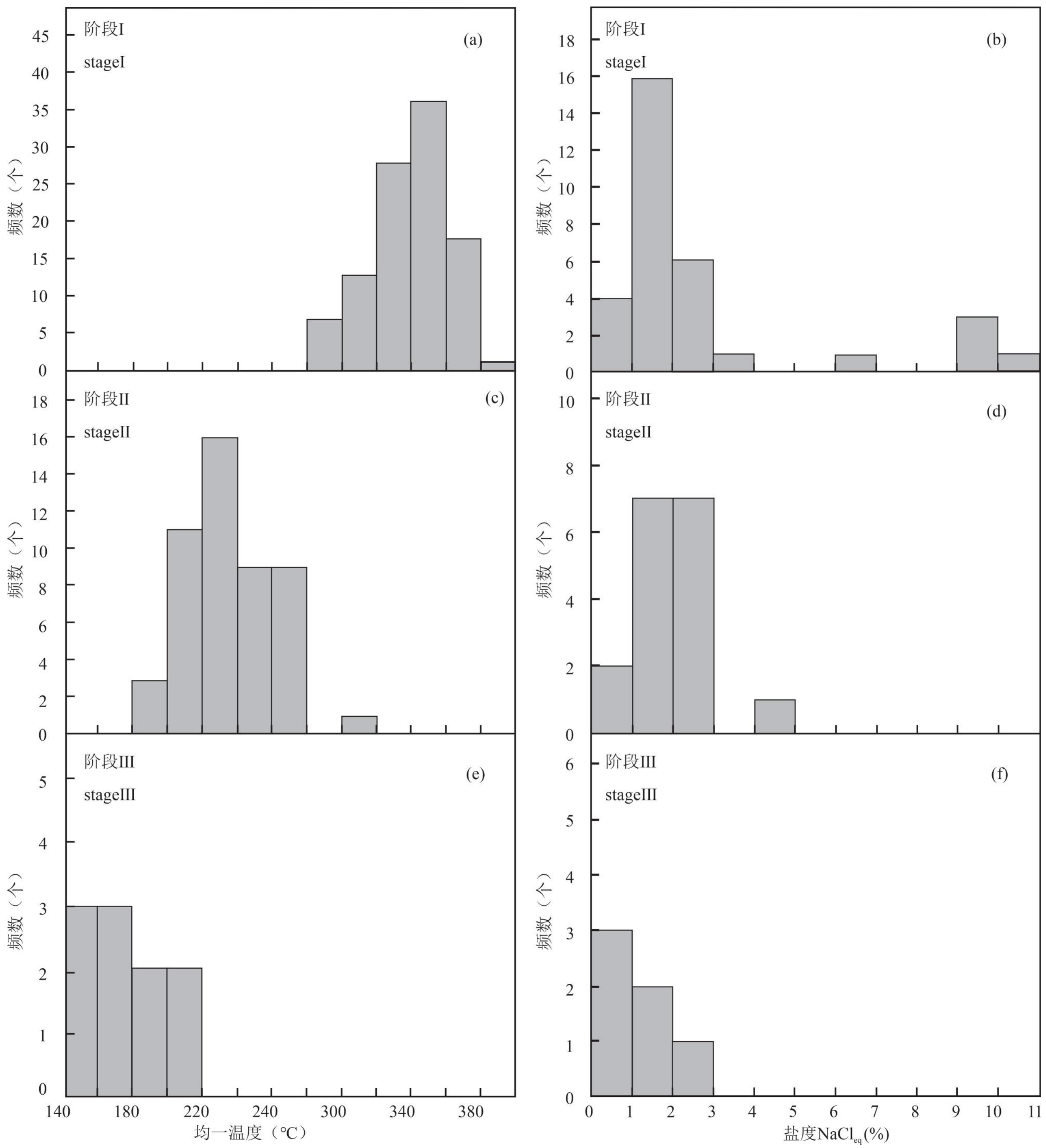

图 8 江南钨矿带东段长岭尖钨多金属矿床 3 个成矿阶段的流体包裹体均一温度(a)(c)(e)和盐度(b)(d)(f)直方图

Fig. 8 Histograms of homogenization temperature (a) (c) (e) and salinity (b) (d) (f) of the three stages fluid inclusions in Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

4.5 S 同位素

长岭尖矿床成矿阶段(阶段 I 和阶段 II)代表性硫化物 S 同位素分析结果如表 4 所示。本次测试的硫化物的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 范围在−4.5‰～2.8‰之间。其中,阶段 Ⅰ 硫化物(辉钼矿、辉铋矿和黄铁矿各 1 件)的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 范围在−4.5‰～2.1‰,均值为−0.23‰,极差为 6.6‰;$\delta^{34}S_{V-CDT}$ 具有辉钼矿(2.1)>黄铁矿(1.7)>辉铋矿(−4.5)特点。阶段Ⅱ硫化物样品(辉钼矿 4 件、黄铜矿和黄铁矿各 1 件)$\delta^{34}S_{V-CDT}$ 范围在 2‰～2.8‰,均值为 2.32‰,极差为

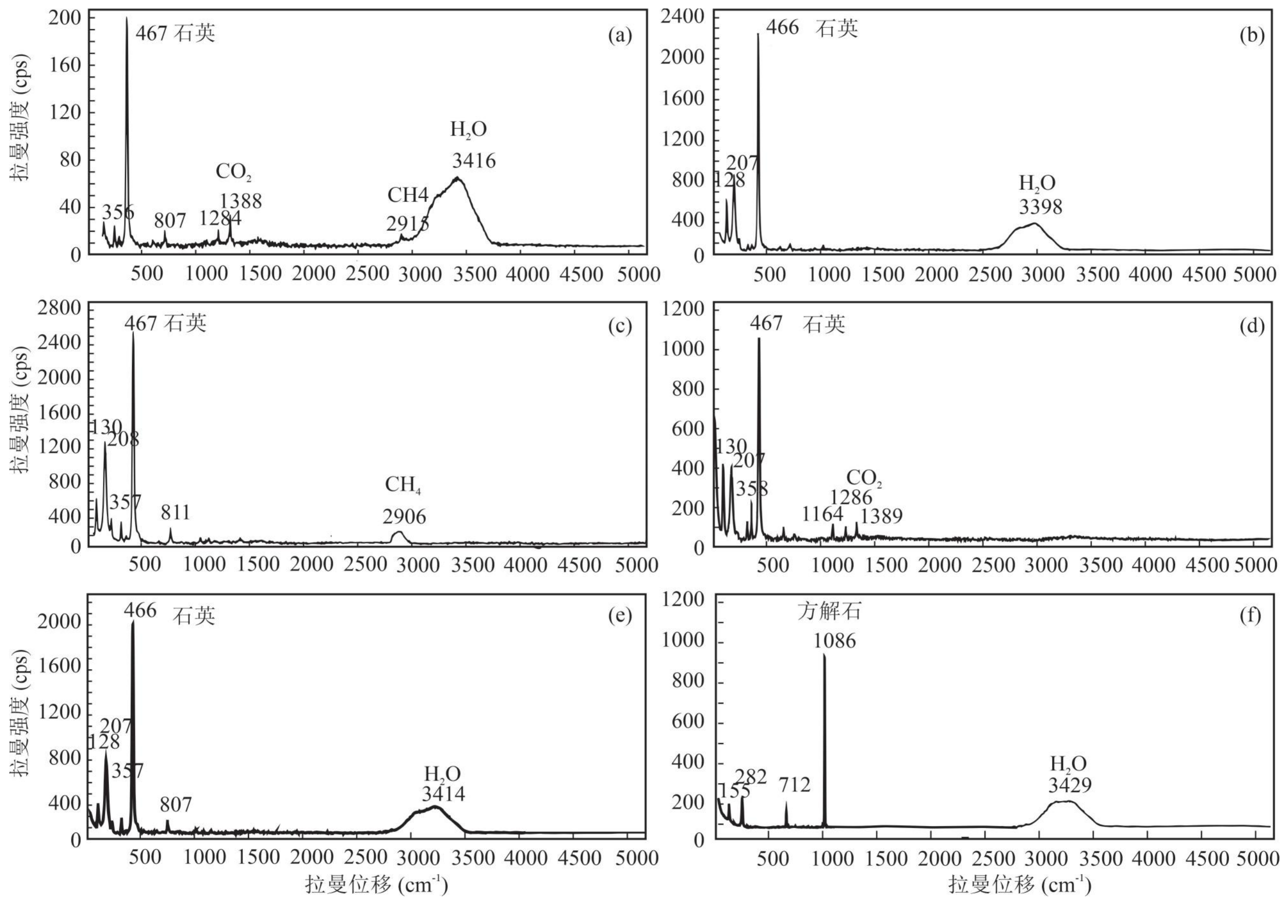

图 9 江南钨矿带东段长岭尖钨多金属矿床各个阶段石英和方解石中流体包裹体拉曼谱图:(a)(b)阶段Ⅰ石英中气液两相包裹体气相成分(H_2O、CO_2、CH_4);(c)阶段Ⅱ石英中纯气相包裹体成分(CH_4);(d)(e) 阶段Ⅱ石英中气液两相包裹体气相成分(H_2O、CO_2);(f)阶段Ⅲ方解石中气液两相包裹体气相成分(H_2O)

Fig. 9 Raman spectra of fluid inclusions in three stages quartz and calcite from Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt: (a) (b) gas phase composition of gas—liquid two-phase inclusions in stage I quartz (H_2O、CO_2、CH_4); (c) composition of pure gas phase inclusions in stage Ⅱ quartz (CH_4); (d) (e) gas phase composition of gas—liquid two-phase inclusions in stage II quartz (H_2O, CO_2); (f) gas phase composition of gas—liquid two-phase inclusions in stage III calcite (H_2O)

0.8‰;$\delta^{34}S_{V-CDT}$ 具有辉钼矿(2.0~2.8,均值 2.4)>黄铁矿(2.3)> 黄铜矿(2.0)特点 。

5　讨论

5.1　成矿年代

地质特征显示,长岭尖矿床的矿化主要呈含矿石英脉发育在新元古代井潭组浅变质岩层中,笔者等测得黑钨矿—硫化物—石英阶段中的辉钼矿 Re-Os 同位素年龄为 133.8±1.8 Ma,指示该矿床形成于燕山晚期。与矿区发育的白云母花岗岩的形成年代为 131.4±1.9 Ma 在误差范围内一致(待发表数据),明显早于矿区内花岗斑岩(122.7±1.8 Ma,张飞等, 2023),指示长岭尖成矿作用与白云母花岗岩相关。

江南钨矿带成矿时代划分为早(150~136 Ma)、晚(135~125 Ma)两成矿期。早期是钨主要成矿期,形成了大湖塘、朱溪、东源、逍遥、竹溪岭等许多大型—超大型斑岩—矽卡岩型钨多金属矿床(黄兰椿等, 2013; 彭勃等, 2023; Yang Yansheng et al., 2022)。晚期 W 矿床较少,主要有赣北香炉山(125.5±0.7 Ma, Dai et al., 2018)、东坪(132.9±1.4 Ma, Yang Shiwen et al., 2022)矿床以及皖南桂林郑矿床(127.6±1.5 Ma,陈雪锋等,2017)。Song Weile 等(2019) 对大湖塘矿区研究认为 140 Ma 和 130 Ma 发育有两期重要的钨矿化事件;欧阳永棚等(2023)在朱溪矿区深部也报道了 130 Ma 左右的石

英脉型黑钨矿脉，结合本次测得长岭尖矿床的成岩成矿年龄为 132 Ma，均表明江南钨矿带地区晚期（~130 Ma）仍有巨大的钨—多金属矿床找矿潜力。

5.2　成矿物质来源

热液矿床中硫化物的 S 同位素是判断矿床成矿物质的来源的有效工具（Ohmoto，1972；郑永飞等，2000）。长岭尖矿床硫化物主要为黄铁矿—黄铜矿—辉钼矿（—辉铋矿）的简单组合，未出现硫酸盐，硫化物的 $\delta^{34}S$ 的平均值基本可以代表热液中的总硫的同位素组成。本次研究测得长岭尖钨—多金属矿床的 $\delta^{34}S_{V-CDT}$ 值在−4.5‰~2.8‰之间，分布集中（图 11a），与岩浆水的 $\delta^{34}S_{CDT}$（−4‰~4‰）区间一致（Ohmoto，1986），指示长岭尖矿床硫化物 S 为岩浆来源，与区内朱溪、大湖塘和东源等矿床 S 同位素特征一致（图 11b）。笔者等分析显示，长岭尖矿床阶段 I 和阶段 II 不同硫化物矿物的硫同位素（$\delta^{34}S_{V-CDT}$）均符合郑永飞和陈江峰（2000）提出的在物化条件不变的条件下，形成的金属硫化物^{34}S 具有辉铋矿<辉锑矿<方铅矿<黄铜矿<闪锌矿<磁黄铁矿<黄铁矿<辉钼矿的特点。印证了两个阶段的硫化物矿物形成时代相近。同时，黄铁矿的硫同位值（$\delta^{34}S_{V-CDT}$）具有阶段 I（1.7‰）<阶段 II（2.3‰），显示两个阶段的成矿流体热液总硫同位素存在一定差异（徐一帆等，2023）。

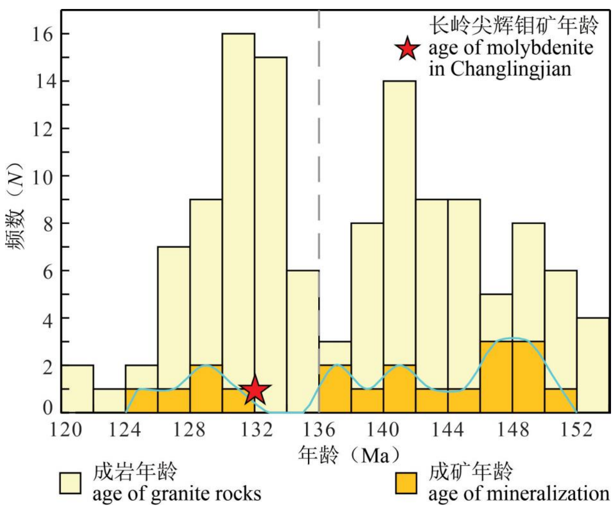

图 10 江南钨矿带中生代成岩成矿年龄分布直方图

Fig. 10 The magmatism and mineralization ages histogram of the Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

长岭尖矿床流体包裹体激光拉曼实验结果显示，阶段 I 单相包裹体气液两相包裹体中含有普遍含有 CH_4。热液体系中的 CH_4 来源主要有以下几种：① 中低温条件下碳水化合物的热裂解（Welhan，1988）；② 低温条件下有机质降解，有微生物参与（Schoell，1988）；③ 地幔早期去气作用（Welhan，1988）；④ 费托反应合成（Salvi et al.，1997）：

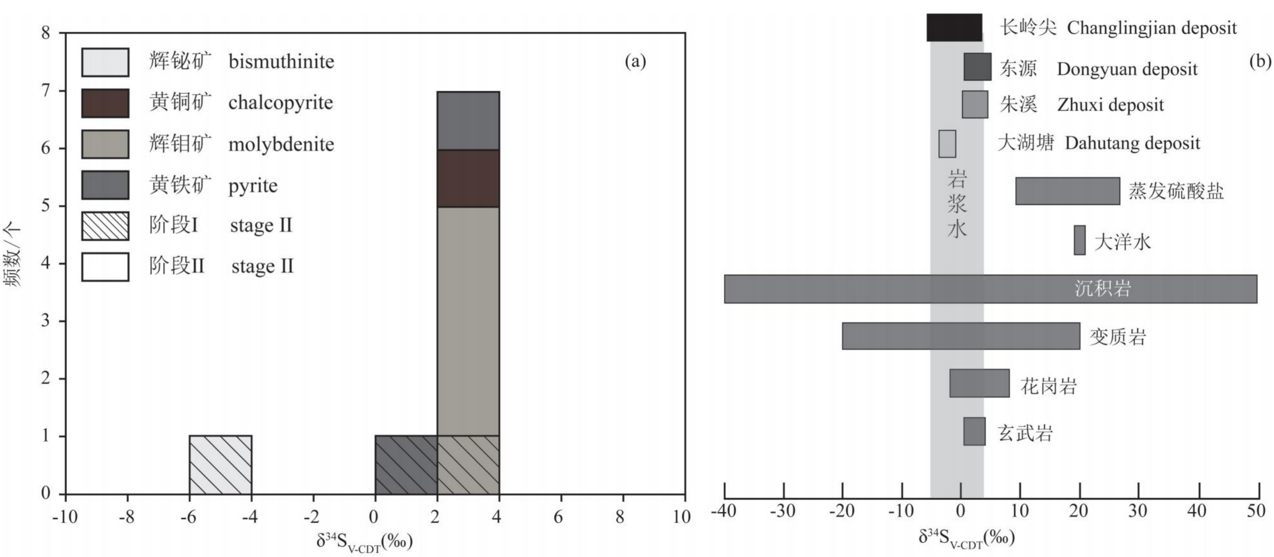

图 11 江南钨矿带东段长岭尖矿床及硫同位素组成图

Fig. 11 Sulfur isotope composition diagrams of Changlingjian deposit in the Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

数据来源：长岭尖—本文；朱溪—陈国华，2012；东源—杜玉雕等，2011；大湖塘—王辉等，2015

Data source: Changlingjian—this study; Zhuxi—Chen Guohua, 2012; Dongyuan—Du Yudiao et al., 2011; Dahutang—Wang Hui et al., 2015）

$nCO_2+(3n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O$

长岭尖矿床测温结果显示该阶段包裹体均一温度较高(281~386℃),基本不可能由低温条件下碳水化合物的热裂解和微生物参与引起;其次费托反应合成不仅能生成 CH_4($n=1$),而且还能生成其他复杂的高碳氢化合物($n>1$),长岭尖矿床未检测到高碳氢化合物,亦可排除 CH_4 来源于费托反应合成。因此,该矿床阶段 I 流体中的 CH_4 来源于很有可能是岩浆熔体去气作用。

5.3　成矿流体演化

长岭尖钨矿床不同阶段成矿流体温度范围介于156~386℃,计算得到盐度介于 0.70%~10.11% $NaCl_{eq}$。成矿流体温度和盐度从阶段 Ⅰ(281~386℃,0.70%~10.11% $NaCl_{eq}$)⟶阶段 Ⅱ(186~317℃, 0.70%~4.03% $NaCl_{eq}$)⟶阶段 Ⅲ(156~202℃,0.70%~2.07% $NaCl_{eq}$)逐渐降低。激光拉曼分析显示,阶段 Ⅰ 石英的流体包裹体普遍富含 CH_4、CO_2,指示早期成矿流体偏还原,在阶段 I 矿石中有黑钨矿大量发育,也指示了成矿环境具有还原的特点(李逸群等,1991)。阶段 II 主要为 CO_2,阶段 Ⅲ 无显著气相组分,挥发分降低。长岭尖矿床主成矿阶段(阶段 I 和 II)的氢、氧同位素均投点于岩浆水和大气降水之间(图 12),指示成矿流体具有岩浆水与大气降水混合的特点(Taylor,1974)。氧同位素值($\delta^{18}O_{fluid}$)显示,阶段 I 样品投点于原生岩浆水的范围,而阶段 Ⅱ 的样品点向大气降水偏移,发生了明显的“氧漂移”,指示大气降水加入的比例增加(张达玉等,2009)。与江南钨矿带代表性钨矿床对比研究显示,长岭尖钨矿床氢氧同位素特征与江南钨矿带朱溪(李岩等,2020)、大湖塘(王辉等,2015)、东源(杜玉雕等,2011)等钨矿床基本一致,指示该区钨多金属矿床成矿流体均来源于岩浆水,且后期都存在大气降水的加入。

5.4　矿物沉淀机制

热液矿床中成矿流体的组成和理化条件(温度、压力、pH 值和氧化还原条件等)的变化引起流体中金属络合离子溶解度改变是造成矿石矿物沉淀的主要原因(Fournier, 1999; Robert et al., 1987; Wood and Samson, 2000; Wilkinson, 2001; Simmons et al., 2005; Yu et al., 2014; Lecumberri-Sanchez et al., 2017; Korges et al., 2018)。地质特征显示长岭尖矿床成矿作用发生在阶段 I 和阶段 II,而阶段 III 无明显矿化;其中黑钨矿、白钨矿在阶段 Ⅰ 形成,辉钼矿、辉铋矿等主要在阶段 Ⅱ 形成。对长岭尖矿

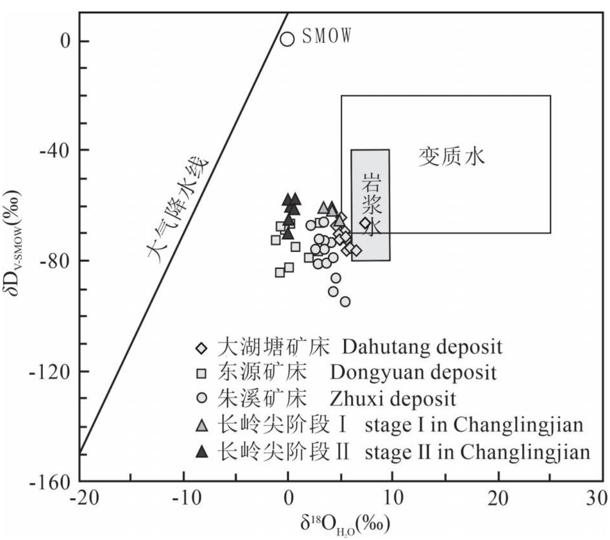

图 12 江南钨矿带东段长岭尖矿床的氢、氧同位素分布图 (底图据 Taylor,1974)

Fig. 12 Distribution diagram of hydrogen and oxygen isotopes of the Changlingjian tungsten polymetallic deposit in eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt (after Taylor, 1974)

数据来源:长岭尖—本文; 东源—自杜玉雕,2011; 大湖塘—王辉等,2015;朱溪—李岩等,2020

Data source: Changlingjian—this study; Zhuxi— Li Yan et al., 2020; Dongyuan— Du Yudiao et al., 2011; Dahutang— Wang Hui et al., 2015

床阶段 I 和 II 矿石矿物沉淀机制分析如下:

阶段 I:本阶段成矿流体具有高温(281~386℃)、中低盐度(0.70%~10.11% $NaCl_{eq}$)、富含 CH_4、CO_2 组分特点,以岩浆水为主。流体包裹体特征显示同一视域下流体包裹体气液比差异显著(图 7b),且测温显示其均一方式不同,均一至液相的包裹体均一温度为 347℃,均一至气相的包裹体均一温度为 343℃,两者均一温度相差不大,但盐度差距明显(分别为 9.47%、1.05%,表 2),指示发生了流体不混溶作用(Phillips et al., 1983; Shepherd et al., 1985)。前人研究显示,不混溶作用使含钨流体中的平衡状态遭到破环,使得流体中含 WO_4^{2-} 络合物溶解度降低而发生沉淀成矿(王旭东等,2010; Zhu Xinyou et al., 2015; Lecumberri-Sanchez et al., 2017)。另一方面,水岩反应也是引起 W 沉淀的重要原因(Migisha and Both, 1991; Guillemette and Williams-Jones, 1993)。长岭尖矿床阶段 I 石英脉两侧发生了强烈云英岩化、钾化等蚀变(图 4e、f),尤其云英岩化强烈发育并且与细脉状矿化密切相关,在蚀变强烈部位常伴有白钨矿、黑钨矿等矿物零

星产出，表明钨成矿与之关系密切。可见，水岩反应也可能是阶段 I 钨沉淀的重要因素。

阶段 II：长岭尖钨矿床阶段 II 是辉钼矿等硫化物的主要形成阶段。流体包裹体研究显示，本阶段成矿流体具有中低温（186～317℃）、中低盐度（0.70%～4.03% $NaCl_{eq}$）、富含 CO_2 的特点。前人研究显示，大气降水加入导致了成矿流体中金属溶解度降低而发生硫化物沉淀（张德会等，1997；刘家军等，2019）。本阶段氢氧同位素特征显示成矿流体中有显著大气降水加入（图 12），指示流体中大气降水的加入和降温是发生硫化物沉淀的重要因素。

综上，长岭尖矿床阶段 Ⅰ 矿石矿物的沉淀主要受控于水岩反应和流体不混溶作用，阶段 Ⅱ 矿石矿物的沉淀由大气降水流体混合和降温影响，其中流体不混溶作用是长岭尖矿床钨沉淀的控制因素。

6 结论

（1）江南钨成矿带东段长岭尖钨多金属矿床矿化主要由含矿石英脉组成，成矿期次从早到晚可分为黑钨矿—硫化物—石英阶段（阶段 Ⅰ）、硫化物—石英阶段（阶段 Ⅱ）和方解石—石英阶段（阶段 Ⅲ）。

（2）长岭尖钨多金属矿床形成于 133.8±1.8 Ma，为江南钨矿带晚阶段成岩成矿作用的产物。

（3）长岭尖钨多金属矿床的成矿热液主要来自岩浆水，具有中高温（156～386 ℃）、中低盐度（0.70%～10.11% $NaCl_{eq}$）、含矿流体从早到晚温度、盐度和挥发分逐渐降低、大气降水混合比例增高。

（4）长岭尖钨多金属矿床钨的沉淀主要受控于流体不混溶作用。

致谢：本文在野外地质调查过程中得到了安徽省地质矿产勘查局 332 地质队汪明辉高工的指导与协助，论文撰写过程中得到了南京大学王小林教授、丁俊英博士和章荣清博士的指导，在此一并致以衷心的感谢！

注　释 / Note

❶ 罗家元，王德恩，胡顺利，汪明辉，吴冀明，徐生发，翁望飞，高琳科，许红兵，童列成，董会明，黎心宇，钱晓辉，王席，熊健，朱炳文，胡江，吴磊，王萧，章倩，许振宇，朱晓辉，马蔚青. 2021. 安徽省黄山市长岭尖铋钨多金属矿普查地质报告. 安徽省地质矿产勘查局内部报告：1～174.

❶ Luo Jiayuan, Wang De'en, Hu Shunli, Wang Minghui, Wu Jiming, Xu shengfa, Weng Wangfei, Gao Lingke, Xu Hongbin, Tong Liecheng, Dong Huiming, Li Xinyu, Qian Xiaohui, Wang Xi, Xiong Jian, Zhu Bingwen, Hu Jiang, Wu Lei, Wang Xiao, Zhang Qian, Xu Zhengyu, Zhu Xiaohui, Ma Weiqing. 2021#. Geological report on the general survey of Changlingjian bismuth tungsten polymetallic deposit in Mount Huangshan City, Anhui Province. Anhui Provincial Geological and Mineral Exploration Bureau. Unpublished report. 1～174.

参　考　文　献 / References

（The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract）

陈国华. 2012. 江西景德镇朱溪钨铜多金属矿床地质特征与控矿条件研究. 导师：舒良树. 南京大学硕士学位论文：1～105.

陈雪霏，汪应庚，孙卫东，杨晓勇. 2013. 皖南宁国竹溪岭地区花岗岩锆石 U-Pb 年代学及地球化学及其成因研究. 地质学报，87(11)：1662～1678.

陈雪锋，周涛发，张达玉，熊珍银，吕启良，袁峰，任志，范羽. 2017. 皖南池州桂林郑钼矿床成矿岩体的年代学和地球化学特征及其地质意义. 岩石学报，33(10)：3200～3216.

杜安道，赵敦敏，王淑贤，孙德忠，刘敦一. 2001. Carius 管溶样—负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-锇同位素地质年龄. 岩矿测试，20(4)：247～252.

杜玉雕，余心起，刘家军，周翔，傅建真. 2011. 皖南东源钨钼矿成矿流体特征和成矿物质来源. 中国地质，38(5)：1334～1346.

韩瑶，张传恒，张恒，游国庆，李利阳. 2016. 江南造山带东段新元古代弧盆构造格局. 地质论评，62(2)：285～299.

黄兰椿，蒋少涌. 2013. 江西大湖塘富钨花岗斑岩年代学、地球化学特征及成因研究. 岩石学报，29(12)：4323～4335.

李岩，潘小菲，欧阳永棚，饶剑峰，赵苗，张天福. 2020. 江西省朱溪钨(铜)多金属矿床流体包裹体及 H—O 同位素特征. 地质与勘探，56(2)：315～327.

李逸群，颜晓锺. 1991. 中国南岭及邻区钨矿床矿物学. 武汉：中国地质大学出版社：1～370.

刘汉彬，金贵善，李军杰，韩娟，张建锋，张佳，钟芳文，郭东侨. 2013. 铀矿地质样品的稳定同位素组成测试方法. 世界核地质科学，30(3)：174～179.

刘家军，刘冲昊，王建平，朱赖民，张静，翟德高，王银宏，柳振江，张方方. 2019. 西秦岭地区金矿类型及其成矿作用. 地学前缘，26(5)：1～16.

卢焕章. 1990. 流体熔融包裹体. 地球化学，(3)：225～229.

卢焕章. 2000. 高盐度、高温和高成矿金属的岩浆成矿流体——以格拉斯伯格 Cu—Au 矿为例. 岩石学报，16(04)：465～472.

毛景文，吴胜华，宋世伟，戴盼，谢桂青，苏蕾薇，刘鹏，王先广，余忠珍，陈祥云，唐维新. 2020. 江南世界级钨矿带：地质特征、成矿规律和矿床模型. 科学通报，65(33)：3746～762.

欧阳永棚，曾闰灵，舒立旻，邓友国，饶建锋，魏锦. 2023. 朱溪钨铜矿床深部石英脉型黑钨矿成因及其地质意义. 桂林理工大学学报，43(2)：184～192.

彭勃，王先广，胡正华，代晶晶，万新，章培春，顾枫华，陈红瑾，傅明海. 2023. 赣东北朱溪矿床云英脉型钨矿体及矽卡岩型钨铜矿体成因关系——来自石榴子石、白钨矿原位 U-Pb 年代学及微量元素特征的证据. 地质学报，97(5)：1508～1525.

屈文俊，杜安道. 2003. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-锇地质年龄. 岩矿测试，22(4)：254～257.

任康达，张达玉，孟翔，张飞，王静，席晓晨，张泽伟，苏海博. 2022. 江南钨矿带桂林郑富钼白钨矿稀土元素的富集机制及其地质意义. 矿床地质，41(4)：859～877.

施珂，张达玉，丁宁，王德恩，陈雪锋. 2017. 皖南逍遥岩体的年代学、地球化学特征及其成因分析. 吉林大学学报(地球科学版)，

47(6)：1746~1762.

王德恩，周翔，余心起，杜玉雕，杨赫鸣，傅建真，董会明．2011．皖南祁门地区东源钨钼矿区花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征．地质通报，30(10)：1514~1529.

王辉，丰成友，李大新，项新葵，周建厚．2015．赣北大湖塘钨矿成岩成矿物质来源的矿物学和同位素示踪研究．岩石学报，31(3)：725~739.

王静，张达玉，黄家龙，孟翔，张飞，侯舒雅，易洪，White Noel Clarence．2023．安徽宣城矿集区长山铅锌多金属矿床成矿流体特征及成因．矿床地质，42(4)：791~810.

王旭东，倪培，张伯声，王天刚．2010．江西盘古山石英脉型钨矿床流体包裹体研究．岩石矿物学杂志，29(5)：539~550.

徐一帆，贺文彬，安芳，蔡文耀．2023．西秦岭八卦庙金矿床原位 S—Pb 同位素组成对成矿物质来源和成矿过程的指示意义．矿床地质，42(4)：773~790.

薛怀民．2021．江南造山带东段皖浙交界附近晚中生代花岗岩类的年代学、地球化学与层圈相互作用讨论．岩石学报，37(2)：433~461.

张达玉，位鸥祥，陈雪锋，叶龙翔，丁宁，吕启良．2017．江南古陆北缘青阳钨钼矿集区成岩成矿作用研究．岩石学报，33(11)：3659~3674.

张达玉，周涛发，袁峰，范裕，刘帅，屈文俊．2009．新疆东天山地区白山钼矿床的成因分析．矿床地质，28(05)：663~672.

张德会．1997．成矿流体中金属沉淀机制研究综述．地质科技情报，16(3)：54~59.

张飞，张达玉，翁望飞，韦导忠，王静，姜重任，侯舒雅，周涛发．2023．江南造山带东段长岭尖花岗斑岩的形成年代、岩石成因及 Rb 成矿指示．岩石学报，39(6)：1649~1673.

郑永飞，陈江峰．2000．稳定同位素地球化学．北京：科学出版社：1~316.

332 Geological Team of Anhui Geological and Mineral Exploration Bureau. 2021 #. Geological report on the general survey of Changlingjian bismuth tungsten polymetallic deposit in Mount Huangshan City, Anhui Province. 1~182.

Chen Guohua. 2012&. The Ore-controlling Conditions and Geological Features of the W—Cu Polymetallic Ore Deposit in the Zhuxi Area of Jingdezhen, Jiangxi Province. Tutor: Shu Liangshu. Nanjing: Nanjing University: 1~105.

Chen Xuefei, Wang Yinggeng, Sun Weidong, Yang Xiaoyong. 2013&. Zircon U-Pb Chronology, Geochemistry and Genesis of the Zhuxiling Granite in Ningguo, Southern Anhui. Acta Geologica Sinica, 87(11): 1662~1678.

Chen Xuefeng, Zhou Taofa, Zhang Dayu, Xiong Zhenyin, Lu Qiliang, Yuan Feng, Ren Zhi, Fan Yu. 2017&. Geochronology, geochemistry and geological characteristics of the granite porphyry beneath Guilinzheng Mo deposit, Chizhou, southern Anhui. Acta Petrologica Sinica, 33(10): 3200~3216.

Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. Journal of Geophysical research, 77(17): 3057~3067.

Dai Pan, MaoJingwen, Wu Shenghua, Xie Guiqing, Luo Xiaohong. 2018. Multiple Dating and Tectonic Setting of the Early Cretaceous Xianglushan W Deposit, Jiangxi Province, South China. Ore Geology Reviews, 95: 1161~1178.

Du Andao, Zhao Dunming, Wang Shuxian, Sun Dezhong, Liu Dunyi. 2001&. Precise Re-Os Dating for Molybdenite by ID-NTIMS with Carius Tube Sample Preparation. Rock and Mineral Analysis, 20(4): 247~252.

Du Yudiao, Yu Xinqi, Liu Jiajun, Zhou Xiang, Fu Jianzhen. 2011&. Characteristics of ore-forming fluids and sources of ore-forming materials in the Dongyuan W—Mo deposit, southern Anhui Province. Geology in China, 38(5): 1334~1346.

Guillemette N, Williams-Jones A E. 1993. Genesis of the Sb—W—Au deposits at Ixtahuacan, Guatemala: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. Mineralium Deposita, 28: 167~180.

Han Yao, ZhangChuanheng, Zhang Heng, You Guoqing, Li Liyang. 2016&. Configuration of Mid—Neoproterozoic Arc—Basin System in Eastern Jiangnan Orogenic Belt. Geological Review, 62(2): 285~299.

Huang Lanchun, Jiang Shaoyong. 2013&. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of the tungsten-bearing porphyritic granite in the Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province. Acta Petrologica Sinica, 29(12): 4323~4335.

Korges M, Weis P, Lüders V, Laurent O. 2018. Depressurization and boiling of a single magmatic fluid as a mechanism for tin—tungsten deposit formation. Geology, 46(1): 75~78.

Lecumberri-Sanchez P, Vieira R, Heinrich C A, Pinto F, Walle M. 2017. Fluid—rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits. Geology, 45(7): 579~582.

Li Yan, Pan Xiaofei, Ouyang Yongpeng, Rao Jianfeng, Zhao Miao, Zhang Tianfu. 2020&. Characteristics of fluid inclusions and hydrogen—oxygen isotopes in the Zhuxi W—Cu Polymetallic Deposit, Jiangxi Province. Geology and Exploration, 56(2): 315~327.

Li Yiqun, Yan Xiaozhong. 1991#. Mineralogy of Tungsten Deposits in the Nanling Mountain and Its Adjacent Areas, China[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press: 1~379.

Liu Hanbin, Jin Guishan, Li Junjie, Han Juan, Zhang Jianfeng, Zhang Jia, Zhong Fangweng, Guo Dongqiao. 2013&. Determination of stable isotope composition in uranium geological samples. World Nuclear Geoscience, 30(3): 174~179.

Liu Jiajun, Liu Chonghao, Wang Jianping, Zhu Laimin, Zhang Jing, Zhai Degao, Wang Yinhong, Liu Zhengjiang, Zhang Fangfang. 2019&. Classification and mineralization of the gold deposits in the western Qinling region, China. Earth Science Frontiers, 26(5): 1~16.

Lu Huanzhang. 1990&. On fluid—melt inclusions. Geochimica, (3): 225−229.

Lu Huanzhang. 2000&. High temperature, salinity and high concentrated ore metal magmatic fluids: An example from Grasberg Cu—Au Porphyry Deposit. Acta Petrologica Sinica, 16(4): 465~472.

Mao Jingwen, Wu Shenghua, Song Shiwei, Dai Pan, Xie Guiqing, Su Qiangwei, Liu Peng, Wang Xianguang, Yu Zhongzhen, Chen Xiangyun, Tang Weixin. 2020&. The world-class Jiangnan Tungsten Belt: Geological characteristics, metallogeny, and ore deposit model. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3746~3762.

Mao Jingwen, Xiong Bikang, Liu Jun, Pirajno F, Cheng Yanbo, Ye Huishou, Song Shiwei, Dai Pan. 2017. Molybdenite Re/Os dating, zircon U-Pb age and geochemistry of granitoids in the Yangchuling Porphyry W—Mo Deposit (Jiangnan Tungsten Ore Belt), China: Implications for petrogenesis, mineralization and geodynamic setting. Lithos, 286: 35~52.

Migisha C J R, Both R A. 1991. Mineralogy and genesis of the Trench Tungsten—Molybdenum Deposit, Mount Mulgine, Western Australia. Mineralium Deposita, 26: 247~256.

Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Economic Geology, 67(5): 551~578.

Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16(1): 491~559.

Ouyang Yongpeng, Zeng Runling, Shu Liming, Deng Youguo, Rao Jianfeng, Wei Jing. 2023&. Genesis and geological significance of quartz vein-type wolframite in the deep of Zhuxi W—Cu Deposit. Journal of Guilin University of Technology, 43(2): 184~192.

Peng Bo, Wang Xianguang, Hu Zhenghua, Dai Jingjing, Wan Xin, Zhang Peichun, Gu Fenghua, Chen Hongjin, Fu Minghai. 2023&. The genetic relationship of greisen-vein-type tungsten orebody and skarn- type tungsten—copper orebody of the Zhuxi Deposit, northeastern Jiangxi Province: Constraints from in-situ U-Pb geochronology and trace element analysis for the scheelite and garnet. Acta Geologica Sinica, 97(5): 1508~1525.

Phillips G N, Groves D I. 1983. The nature of Archaean gold-bearing fluids as deduced from gold deposits of Western Australia. Journal of the Geological Society of Australia, 30(1~2): 25~39.

Potter J, Konnerup-Madsen J. 2003. A review of the occurrence and origin of abiogenic hydrocarbons in igneous rocks. Geological Society, London, Special Publications, 214 (1): 151~173.

Qu Wenjun, Du Andao. 2003&. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with carius tube sample digestion. Rock and Mineral Analysis, 22(4): 254~257, 262.

Ren Kangda, Zhang Dayu, Meng Xiang, Zhang Fei, Wang Jing, Xi Xiaocheng, Zhang Zewei, Su Haibo. 2022&. Enrichment mechanism of rare earth elements (REE) of high-Mo scheelite in Guilinzheng Deposit from Jiangnan Tungsten Mineralization Belt and its geological significance. Mineral Deposits, 41(4): 859~877.

Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, (12): 1~644.

Salvi S, Williams-Jones A E. 1997. Fischer—Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada. Geochim. et Cosmochim. Acta, 61(1): 83~99.

Schoell M. 1988. Multiple origins of methane in the Earth. Chemical Geology, 71(1): 1~10.

Shepherd T J, Rankin A H, Alderton D H M. 1985. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies. Glasgow: Blackie: 1~154.

Shi Ke, Zhang Dayu, Ding Ning, Wang De'en, Chen Xuefeng. 2017&. Geochronology, geochemistry and formation of Xiaoyao Rock in Southern Anhui Province. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 47(6): 1746~1762.

Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. 1996. Re-Os ages of Group Iia, Iiia, Iva, and Ivb Iron Meteorites. Science, 271(5252): 1099.

Song Weile, Yao Junming, Chen Huayong, Sun Weidong, Lai Chunkit, Xiang Xinkui, Luo Xiaohong, Fred Jourdan. 2018. A 20 m. y. long-lived successive mineralization in the giant Dahutang W—Cu—Mo Deposit, South China. Ore Geology Reviews: Journal for Comprehensive Studies of Ore Genesis and Ore Exploration, 95 (2018): 401–407.

Steele-Macinnis M, Lecumberri S P, Bodnar R J. 2012. Hokieflincs_ H_2O—NaCl : A microsoft excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the *Pvtx* properties of H_2O—NaCl. Computers & Geosciences, 49: 334~337.

Taylor H P. 1974. The Application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Economic Geology, 69(6): 843~883.

Wang De'en, Zhou Xiang, Yu Xinqi, Du Yudiao, Yang Heming , Fu Jianzhen, Dong Huiming. 2011&. SHRIMP zircon U-Pb dating and characteristics of Hf isotopes of the granodiorite porphyries in the Dongyuan W—Mo ore district, Qimen area, southern Anhui. Geological Bulletin of China, 30(10): 1514~1529.

Wang Hui, Feng Chengyou, Li Daxin, Xiang Xinkui, Zhou Jianhou. 2015&. Sources of granitoids and ore-forming materials of Dahutang tungsten deposit in northern Jiangxi Province: Constraints from mineralogy and isotopic tracing. Acta Petrologica Sinica, 31(3): 725~739.

Wang Jing, Zhang Dayu, Huang Jialong, Meng Xiang, Zhang Fei, Hou Shuya, Yi Hong, White N C. 2023&. Characteristics and genesis of ore-forming fluid of Changshan Pb—Zn polymetallic deposit in Xuancheng ore district, Anhui Province. Mineral Deposits, 42(4): 791~810.

Wang Xudong, Ni Pei, Zhang Boshen, Wang Tiangang. 2010&. Fluid inclusion studies of the Pangushan quartz-vein type tungsten deposit in southern Jiangxi Province. Acta Petrologica et Mineralogica, 29 (5): 539~550.

Welhan J A. 1988. Origins of Methane in Hydrothermal Systems. Chemical Geology, 71(1): 183~198.

Wood S A, Samson I M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m NaCl. Economic Geology, 95(1): 143~182.

Xu Yifan, He Wengbin, An Fang, Cai Wenyao. 2023&. In situ S—Pb isotopes study of Baguamiao gold deposit, western Qinling: Constraints on its ore-forming material sources and metallogenic process. Mineral Deposits, 42(4): 773~790.

Xue Huaimin. 2021&. Geochronology, geochemistry and stratospheric interactions of Late Mesozoic granitoids near the boundary between Anhui and Zhejiang provinces in the eastern segment of the Jiangnan orogenic belt. Acta Petrologica Sinica, 37(2): 433~461.

Yang Shiwen, Lou Fasheng, Xu Chang, Feng Chengyou, Cao Shenghua, Xu Deru, Tang Yanwen. 2022. Two significant quartz—wolframite-veining mineralization events in the Jiangnan Orogen, south China: Constraints from in-situ U-Pb dating of wolframite in the Dongping and Dahutang W—(Cu—Mo) Deposits. Ore Geology Reviews, 141: 104598

Yang Yansheng, Pan Xiaofei, Hou Zengqian, Deng Yang, Zhang Zhiyu, Fan Xianke, Li Xin, Liu Dewei. 2022. Petrogenesis and redox state of late Mesozoic granites in the Pingmiao Deposit: Implications for the W—Cu—Mo mineralization in the Dahutang District. Ore Geology Reviews, 145: 104898.

Zhang Dayu, Wei Ouxiang, Chen Xuefeng Ye L Xongxiang, Ding Ning, Lü Qiliang. 2017&. Study on the magmatism and mineralization in the Qingyang W—Mo orefield, northern Jiangnan terrane. Acta Petrologica Sinica, 33(11): 3659~3674.

Zhang Dayu, Zhou Taofa, Yuan Feng, Fan Yu, Liu Shuai, Qu Wenjun. 2009&. A genetic analysis of Baishan molybdenum deposit in East Tianshan area, Xinjiang. Mineral Deposits, 28(5): 663~672.

Zhang Dehui. 1997&. Overview of research on the ore depositional mechanisms in ore-forming fluid. Geological Science and Technology Information, 16(3): 54~59.

Zhang Fei, Zhang Dayu, Weng Wangfei, Wei Daozhong, Wang Jing, Jiang Zhongren, Hou Shuya, Zhou Taofa. 2023&. The genesis and Rb mineralization of the Changlingjian granite porphyry, eastern Jiangnan Orogenic Belt. Acta Petrologica Sinica, 39(6): 1649~

1673.
Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. 2000. Isotopic Geochemistry. Beijing: Science Press: 1～316.
Zhu Xinyou, Wang Jinbing, Wang Y Lanli, Chen Xiyin. 2015. The role of magma—hydrothermal transition fluid in the skarn-type tungsten mineralization process: A case study from the Shizhuyuan tungsten and tin polymetallic ore deposit. Acta Petrologica Sinica, 31(3): 891～905.

Oreforming age, oreforming fluid characteristics, and genesis of the Changlingjian tungsten polymetallic deposit in the eastern Jiangnan Tungsten Metallogenic Belt

WANG Jing[1)], ZHANG Dayu[1)], ZHANG Fei[1)], WENG Wangfei[2)], XU Hongbing[2)], MENG Xiang[1)], YANG Huawei[1)], ZHOU Taofa[1)]

1) *School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei*, 230009;

2) *No.* 332 *Geological Team of Anhui Geological and Mineral Exploration Bureau, Huangshan, Anhui*, 245000

Abstract: The Changlingjian deposit is a newly discovered tungsten polymetallic deposit, which located in the eastern sector of the Jiangnan tungsten belt (JTB). The Re-Os dating of molybdenite in the Changlingjian deposit yielded a weighted average age of 133.8±1.3 Ma, indicating the mineralization is genetically related with the coeval muscovite granite beneath the deposit. After detailed geological and petrographic characteristics, we subdivided the mineralization process from W—sulfide—quartz (stage I), sulfide—quartz (stage II) to calcite—quartz (stage III). The temperature and salinity calculation results of the three-stage fluid inclusions show that, there are decreasing temperature and salinity degrees from stage I (281～386℃, 0.70%～10.11% $NaCl_{eq}$), stage II (186～317℃, 0.70%～4.03% $NaCl_{eq}$) to stage III (156～202℃, 0.70%～2.07% $NaCl_{eq}$). The $\delta^{34}S$ values of sulfides from stages I and II range from −4.5‰ to 2.8‰. Mineralized coexisting quartz fluid inclusions (Stage I and Stage II) δD ranges from −70.3‰ to −58.3‰, and the δO_{H_2O} value obtained from the conversion of O_{quartz} in quartz ranges from −0.1‰ to 4.8‰. Those stable isotopic characteristics infer that the ore-forming fluid was dominantly from magmatic fluid with some meteoric water added, and increasing meteoric water ratios along the fluid evolution. The precipitation of tungsten in the Changlingjian deposit is mainly controlled by fluid immiscibility, while the precipitation of sulfide minerals is mainly controlled by fluid mixing. Combined with reginal research, the ore-forming fluid in Changlingjian deposit has similar character with most tungsten deposits in JTB, which were consistently source from ore-forming granitoid intrusions, with mixing a small amount of meteoric water.

Keywords: Re-Os isotope dating; fluid inclusion; H—O isotopes; S isotopes; Jiangnan Tungsten Belt

Acknowledgements: This paper is funded by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42472099, 41972076), the science and Technology Project of the Department of Natural Resources of Anhui Province (Nos. 2021-k-9,2023-k-17) and the public geological work project of Anhui Province (No. 2021-g-2-11)

First author: WANG Jing, female, born in 1998, master student, major in mineralogy, petrology and deposit science; Email: 2021110678@mail.hfut.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Dayu, male, born in 1985, professor, major in mineralogy, petrology, deposit science; Email: dayuzhang@hfut.edu.cn

Manuscript received on: 2024-04-30; Accepted on: 2024-09-09; Published online on: 2024-10-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2024.10.055　**Edited by**: ZHANG Yuxu