

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021030

引用格式: 杨明, 王浩, 吴石头, 杨岳衡. 2021. 钨矿床地球化学研究进展: 以黑钨矿U-Pb、Sm-Nd、Lu-Hf同位素年代学与微量元素为例 [J]. 高校地质学报, 27(3): 249–263

钨矿床地球化学研究进展: 以黑钨矿 U-Pb、Sm-Nd、Lu-Hf 同位素年代学与微量元素为例

杨明^{1,2,3}, 王浩^{1,2,3}, 吴石头^{1,2}, 杨岳衡^{1,2,3*}

1. 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029;

3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

摘要: 黑钨矿是钨矿床中最主要的矿石矿物之一, 对其直接开展定年研究能更有效厘定钨成矿时间。黑钨矿通常含有一定量的U且部分样品具有较高的Sm/Nd比, 因而U-Pb及Sm-Nd定年方法广泛地被应用到黑钨矿矿床的定年研究中。但是受黑钨矿U-Pb及Sm-Nd定年方法以及黑钨矿样品自身的制约, U-Pb及Sm-Nd定年成功率较低或结果不理想。文章针对黑钨矿在钨矿床U-Pb年代学和Sm-Nd年代学的发展历程进行了系统的梳理与分析, 探讨了黑钨矿U-Pb年代学与Sm-Nd年代学的挑战与机遇。同时结合已发表的黑钨矿Lu、Hf数据, 针对黑钨矿Lu-Hf年代学的应用前景进行了评估与展望。已有数据表明, 黑钨矿中Lu/Hf比值变化范围较大, 有潜力作为Lu-Hf同位素定年的良好对象。文章探讨了黑钨矿用于限定钨矿床成矿时代研究存在的问题及应对方案, 旨在促进未来黑钨矿在钨矿床成矿年代学的发展。

关键词: 钨矿床; 成矿年代学; 定年方法; 黑钨矿; 研究进展

中图分类号: P618.67 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493 (2021) 03-249-15

Research Progress of Geochemistry in Tungsten Deposit: Based on the Wolframite U-Pb, Sm-Nd, Lu-Hf Isotope Geochronology and Trace Element Characteristics

YANG Ming^{1,2,3}, WANG Hao^{1,2,3}, WU Shitou^{1,2}, YANG Yueheng^{1,2,3*}

1. State Key Laboratory of Lithospheric Evolution, Institute of Geology and Geophysics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

2. Innovation Academy of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Wolframite occurs as one of the main ore minerals in tungsten deposit. It is more effective to directly date wolframite to represent its mineralization age. Since it usually contains a certain amount of U and some samples exhibit high Sm/Nd ratios, thus, wolframite U-Pb and Sm-Nd dating methods have been applied to the metallogenic chronology study of various wolframite deposits. However, wolframite U-Pb and Sm-Nd dating methods have their own limitations, so the dating is commonly unsuccessful or the results are not ideal. In this paper, we systematically reviewed and analysed the development of wolframite U-Pb and Sm-Nd dating methods, and discussed the challenges and opportunities of wolframite U-Pb and Sm-Nd chronology.

收稿日期: 2021-01-05; **修回日期:** 2021-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (41525012; 41688103) 资助

作者简介: 杨明, 男, 1993年生, 博士研究生, 地球化学专业, 研究方向主要为激光微区钨锡矿成矿年代学方法; E-mail: ansonyoung_ym@163.com

***通讯作者:** 杨岳衡, 男, 1970年生, 正高级工程师, 博士生导师, 从事(MC)-ICP-MS方法研究; E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

Meanwhile, we also evaluated the application prospect of wolframite Lu-Hf chronology in the light of the published Lu and Hf data of wolframite. It has been shown that the Lu/Hf ratio in wolframite has a large variation range and that Lu-Hf dating method is of great potential. This paper discussed the existing problems and possible solutions of wolframite geochronology in defining the mineralization age of tungsten deposit, in order to promote the development of wolframite geochronology in the future.

Key words: tungsten deposit; ore deposit chronology; dating methods; wolframite; research progress

Corresponding author: YANG Yueheng; E-mail: yangyueheng@mail.iggcas.ac.cn

成矿年代学在研究矿床成因、刻画精细成矿过程和研究矿床的分布规律中发挥了重要作用,它是矿床学研究的最基本内容之一,同时也是矿床学研究中的热点与难点。作为矿床学研究的重要组成部分,金属矿床的成矿年代长期备受关注,但由于受到实验仪器与测试方法的影响,使得成矿年代学的研究远远落后于矿床的成矿理论研究。相比于其它热液蚀变矿物以及矿物流体包裹体等间接定年手段,矿石矿物的年龄更能直接的代表成矿时代。因此,矿石矿物年代学越来越受到研究者的青睐。

钨是重要的战略性金属资源之一,中国钨矿资源丰富,是世界上重要的钨金属资源产区。其中,华南江南造山带和南岭地区是中国两个最为重要的钨矿成矿带(Zhou et al., 2018; 盛继福等, 2015)。钨矿床的成矿时代一直以来备受关注,根据其成因类型的不同,通常采用与矿体相关围岩中的锆石(U-Pb)和矿体中脉石矿物(如云母、萤石、长石等; K(Ar)-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd)或与其伴生的辉钼矿(Re-Os)来间接限定钨矿成矿时代。这些脉石矿物可能不一定都与黑钨矿存在共生关系,且Rb-Sr、Sm-Nd同位素体系封闭温度较低,容易受到后期热液事件干扰,这也一定程度上解释了为什么个别钨矿床通过不同定年方法获得的成矿时代不一致。因此,最为理想的方法是对黑钨矿进行定年,这必定会给出直接的钨矿床成矿时代(Zong et al., 2015; 杨岳衡等, 2020)。

研究表明,黑钨矿与锡石类似,通常含有一定量U,有潜力作为U-Pb定年的研究对象(Swart and Moore, 1982)。过去很长一段时间,黑钨矿U-Pb定年一直采用的是传统的同位素稀释-热电离质谱法(ID-TIMS)(Frei et al., 1998; Romer and Lüders, 2006; Pfaff et al., 2009; Harlaux et al., 2018a; Lecumberri-Sanchez et al., 2014; Legros, 2017; Legros et al., 2020; Yang et al., 2020),这种整体分析方法

由于受到测试手段及实验条件的制约,以及黑钨矿在自身组成上的固有特点(普通铅含量变化大、含有富铀或富普通铅的包裹体)的影响,使得传统的黑钨矿U-Pb年代学方法研发进展一直缓慢。随着研究的迫切需要及分析测试手段的飞速发展,目前开展了许多黑钨矿U-Pb同位素定年研究的尝试,主要为激光微区分析方法(LA-ICP-MS)(Deng et al., 2019; Luo et al., 2019; Tang et al., 2020; Yang et al., 2020)的研究。此外,黑钨矿还被用于Sm-Nd同位素定年研究(Belyatsky et al., 1992, 1993; Krymsky et al., 1995, 1996; Guo et al., 2018; Syritso et al., 2018; 李华芹等, 1992; 聂凤军等, 2002, 2004; 李俊健等, 2016),但黑钨矿一般为重稀土元素(HREE)富集矿物,其Sm、Nd含量较低,且大多数黑钨矿 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 变化范围较小,因此比较难以获得相对可靠的年龄,使得黑钨矿Sm-Nd同位素定年的应用非常有限。尽管黑钨矿相对较为富集HREE,但受到早期分析测试技术相对落后的影响,黑钨矿Lu-Hf年代学研究一直未受到关注,目前有关黑钨矿Lu-Hf年代学的研究还未见报道。

本研究系统梳理与分析了黑钨矿U-Pb年代学与Sm-Nd年代学的发展历程,探讨了黑钨矿U-Pb年代学与Sm-Nd年代学研究的挑战与机遇,并且对黑钨矿Lu-Hf年代学的应用前景进行了评估与展望。同时,黑钨矿的微量元素特征隐含着大量与成矿流体地球化学性质相关的信息,对理解矿床成因具有一定的指示意义。本文旨在促进未来黑钨矿在研究钨矿床成矿年代学及钨矿床成因的发展。

1 黑钨矿U-Pb年代学

1.1 黑钨矿U-Pb定年理论基础

放射性同位素定年方法(K(Ar)-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, Re-Os, U-Pb)在矿床学研究中应用十分广泛。相比于其他定年同位素体系,U-Pb同位素定年方

法具有两个独立的衰变系列, 常被认为是获得精确和准确年龄的最有效的工具 (Gehrels et al., 2008; Deng et al., 2019; Seman et al., 2017; Yang et al., 2018, 2019; Burisch et al., 2019; Ma et al., 2019b; Neymark et al., 2018; Moscati and Neymark, 2020; Carr et al., 2017, 2020)。

黑钨矿属于单斜晶系钨的铁锰氧化物 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$, 是钨锰矿 (MnWO_4) 与钨铁矿 (FeWO_4) 的完全类质同象固溶体矿物 (Romer and Kroner, 2016)。Yang 等 (2020) 从扩散动力学角度对黑钨矿中 U-Pb 同位素体系的封闭温度进行了报道, 获得的 U-Pb 同位素体系在黑钨矿中的封闭温度为 (图 1): 对于一个粒径在 $100\ \mu\text{m}$ 的黑钨矿而言, 当冷却速率在 $10\sim 200^\circ\text{C}/\text{Ma}$ 变化时, 其 U-Pb 同位素体系的封闭温度约为 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 。而黑钨矿形成的温压条件 ($300\sim 900^\circ\text{C}$, $0.5\sim 2\ \text{kbar}$) 及 $f\text{O}_2$ 范围较大, 其形成温度低于 U-Pb 体系的封闭温度。此外, 大量黑钨矿流体包裹体显微测温研究表明, 黑钨矿一般形成于中温到高温的热液矿床中, 根据成矿流体的盐度不同, 一般成矿流体的温度为 $100\sim 500^\circ\text{C}$ (Wood and Samson, 2000; Rickers et al., 2006; Thomas et al., 2012; Hulsbosch et al., 2016; Legros et al., 2019)。由此可知, 黑钨矿 U-Pb 同位素体系具有相当高的封闭温度, 在大多数地质环境中均能长期有效保存。因此, 黑钨矿是理想的 U-Pb 同位素定年研究对象。

黑钨矿中的 U 含量变化范围非常大, 笔者汇

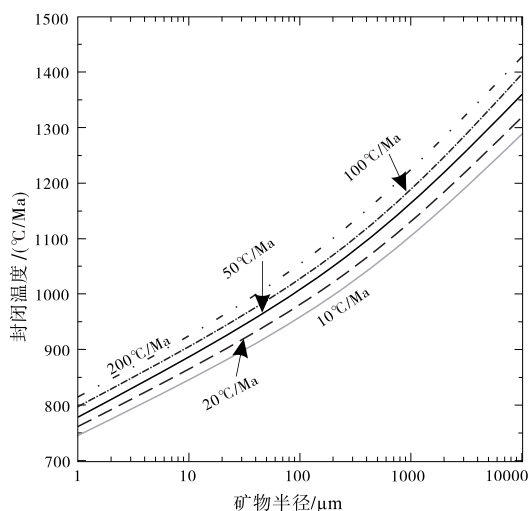
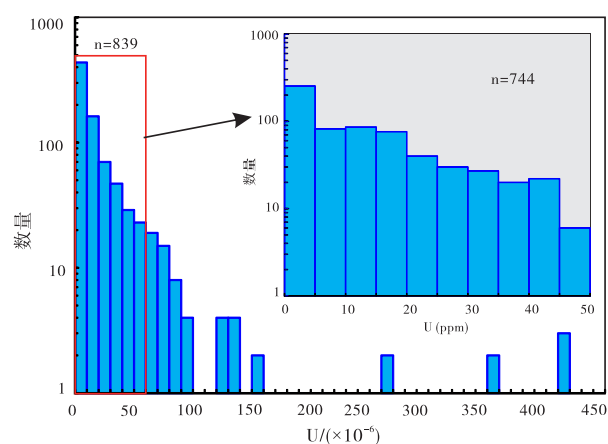


图1 黑钨矿中U-Pb 同位素体系的封闭温度
(引自Yang et al., 2020)

Fig. 1 U-Pb Closure temperatures of wolframite

总已发表 ID-TIMS 与 LA-ICP-MS 数据发现, 近 89% 的黑钨矿中 U 的数据集中分布在 $0\sim 50\times 10^{-6}$ (图 2)。Swart and Moore (1982) 在关于黑钨矿的裂变径迹研究中发现, 黑钨矿中的 U 与其晶体生长环带是相对应的, 表明 U 位于黑钨矿的晶格位置上。U 在自然界中常以 U^{6+} ($0.73\ \text{\AA}$) 与 U^{4+} ($0.89\ \text{\AA}$) 存在, 而其离子半径与 Fe^{2+} ($0.78\ \text{\AA}$) 与 Mn^{2+} ($0.83\ \text{\AA}$) 的离子半径非常接近, 因此 U 通常可以与 Fe、Mn 发生替代 (Shanon, 1976)。此外, Deng 等 (2019) 发现 U 与 Nb 呈正相关关系, 含 Nb 的黑钨矿通常具有较高的 U 含量 (Tindle and Webb, 1989)。同时也指出, U 与一些正 3 价 (Sc、V、Y、REE) 和正 4 价 (Ti、Sn、Zr、Hf) 阳离子也存在正相关的关系, 表明黑钨矿中的 U 也能与这些微量元素发生替代。

与 U 不相同的是, Pb^{2+} ($1.21\ \text{\AA}$) 由于离子半径较大, 一般不能够与 W^{6+} ($0.6\ \text{\AA}$), Fe^{2+} ($0.78\ \text{\AA}$) 或 Mn^{2+} ($0.83\ \text{\AA}$) 发生替代 (Shanon, 1976)。因此, 黑钨矿中的 Pb 的赋存状态, 目前仍不清楚。但是黑钨矿中的普通铅变化范围非常大, 这主要是受到一些富 Pb 包裹体的影响。因此, 黑钨矿中铅的含量主要由普通铅的含量 (图 3b) 所控制, 其 f_{206} 组成从小于 5% 到大于 90% 不等, 同时受到形成时代, 黑钨矿中 U 的含量, 以及初始铅的含量的影响。因此, 并不是所有的黑钨矿都适合用来进行



ID-TIMS数据来自Romer and Lüders, 2006; Pfaff et al., 2009; Lecumberri-Sanchez et al., 2014; Harlaux et al., 2018a; Legros et al., 2017, 2020; Yang et al., 2020; LA-ICP-MS数据来自Harlaux et al., 2018b; Zhang et al., 2018; Deng et al., 2019; Luo et al., 2019; Legros et al., 2020; Tang et al., 2020; Yang et al., 2019a, 2019b; Yang et al., 2020

图2 黑钨矿U 含量变化范围

Fig. 2 Variation range of U content in wolframite

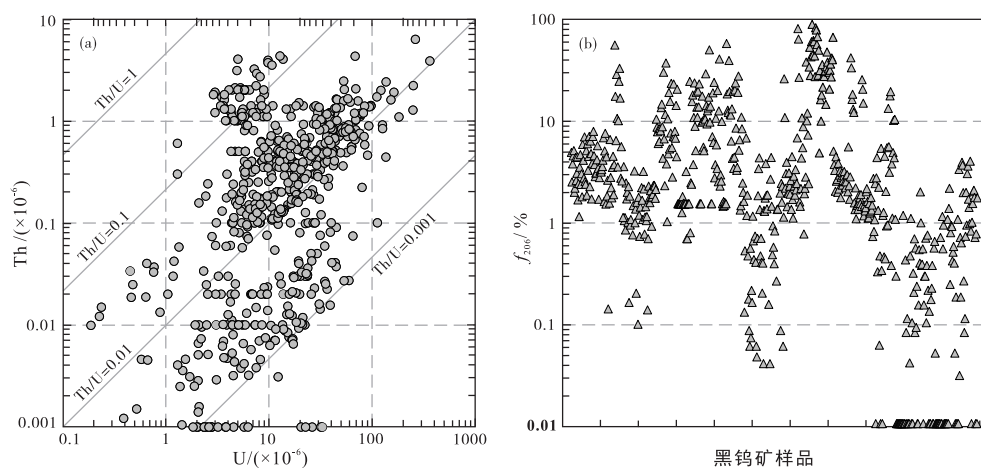


图3 LA-ICP-MS黑钨矿U-Th含量(a)与普通铅变化(b)(数据来自Harlaux et al., 2018b; Zhang et al., 2018; Deng et al., 2019; Luo et al., 2019; Legros et al., 2020; Tang et al., 2020; Yang et al., 2019a, 2019b; Yang et al., 2020)

Fig. 3 U-Th content (a) and common Pb variation range (b) of LA-ICP-MS data of wolframite samples

U-Pb 定年 (Romer and Lüders, 2006; Pfaff et al., 2009; Lecumberri-Sanchez et al., 2014; Harlaux et al., 2018a; Yang et al., 2020)。

1.2 ID-TIMS方法

尽管 20 世纪八十年代初期, 人们就发现黑钨矿中常含有一定的 U, 有潜力作为 U-Pb 定年的研究对象 (Swart and Moore, 1982), 但并未引起足够的重视, 直到 20 世纪末才对其展开 U-Pb 定年的尝试。Frei 等 (1998) 对津巴布韦 RAN 矿床中的黑钨矿开展了 U-Pb 定年研究, 尽管该黑钨矿样品 (RAN-59a) 的 U 含量较高 (129×10^{-6}), 但由于该样品普通铅含量过高, 且样品可能受到元古代热液活动的影响, 未能获得可靠的年龄数据。真正率先成功获得有意义黑钨矿 U-Pb 年龄的是 2006 年德国波茨坦地球科学研究中心 (GFZ) Rolf L. Romer 教授团队, 他们对美国科罗拉多州 Sweet Home Mine 的钨锰矿, 开展了同位素稀释-热电离质谱法 (ID-TIMS) U-Pb 年代学工作, 获得钨锰矿 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 25.7 ± 0.3 Ma (Romer and Lüders, 2006), 这一定年结果与前人通过 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 方法测定的结果 26.1 ± 0.1 Ma 与 25.5 ± 0.1 Ma (Barba et al., 2005) 一致。随后, 该团队与其他研究团队合作相继成功报道多个地区钨矿床黑钨矿 U-Pb 年龄, 准确地限定了钨矿床的成矿时代。Pfaff 等 (2009) 对德国 Schwarzwald 矿区 Clara Mine 的钨铁矿开展了 U-Pb 定年研究, 获得的 $^{206}\text{Pb}-^{238}\text{U}$ 等时线年龄为 172.7 ± 2.3 Ma。结合玉髓和玛瑙等的 U-Pb 年龄,

成功揭示了 Schwarzwald 地区在过去 300 Ma 间经历了多期次的幕式成矿事件。其中, Clara Mine 的成矿可能在区域上与侏罗纪到早白垩世的北大西洋洋盆打开有关。Lecumberri-Sanchez 等 (2014) 在中国广西五通钨矿床的研究中, 通过对钨锰矿直接进行 U-Pb 定年, 获得的年龄结果为 $92.3 \sim 104.4$ Ma, 并成功揭示了五通钨矿床的成矿与该地区燕山期晚期的 S 型花岗岩密切相关, 这一定年结果也与南岭地区最后一期的 W-Sn 矿化时间相吻合。Harlaux 等 (2018b) 报道了来自于法国中央陆块多个与花岗岩密切相关的热液 W-Sn 矿床的黑钨矿 U-Pb 年龄, 并通过测得的黑钨矿 U-Pb 年龄, 结合地球动力学背景将该地区的成矿划分为 3 个期次, 分别与 $333 \sim 327$ Ma 的过铝质淡色花岗岩体、 $317 \sim 315$ Ma 的造山运动晚期的同构造花岗岩体以及 $298 \sim 274$ Ma 的二叠纪火山活动密切相关, 揭示了法国中央陆块的 W-Sn 成矿持续了 40 Ma。Legros 等 (2020) 通过黑钨矿 U-Pb 定年确定了我国江西漂塘钨矿床在 30 Ma 时间内经历多次热液成矿事件。分别划分为四个阶段, 漂塘钨矿的 W-Sn 的矿化起始于 160 Ma, 后于 156 Ma 经历一期富 Mo 和 Sn 的热液流体的影响, 152 Ma 该地区富 REE 热液成矿流体活动频繁, 以及 130 Ma 富 REE 与 Zr 的流体活动的影响。Yang 等 (2020) 对来自于我国湖南瑶岗仙钨矿床中的黑钨矿 (YGX-2107 与 YGX-2113) 及未知产地的黑钨矿样品 (Sewa) 展开了 ID-TIMS 定年研究, 获得的年龄结果分别为 161.1 ± 1.1 Ma,

160.9±0.2 Ma, 791.4±2.1 Ma。YGX-2107 与 YGX-2113 的 ID-TIMS 结果与 Deng 等 (2019) 获得的较老一期结果在误差范围内保持一致。

黑钨矿中通常也含有大量高普通铅矿物 (白钨矿、方铅矿、闪锌矿和硫化物等) 或高铀矿物 (沥青铀矿, 铀钼矿等) 包裹体, 由于 ID-TIMS 方法需要全部溶解黑钨矿颗粒, 很难避开上述矿物的干扰与影响。对于经历后期热液蚀变的黑钨矿, 还可能存在复杂的结构特征, 由于需要对整个矿物颗粒进行溶解, ID-TIMS 方法往往不能将其予以区分 (Deng et al., 2019)。此外, ID-TIMS 方法化学处理过程较为复杂, 单个样品分析时间较长。因此, 黑钨矿 ID-TIMS U-Pb 定年方法成功率往往并不高, 这极大限制了黑钨矿 ID-TIMS U-Pb 年代学方法的广泛使用和推广 (Romer and Lüders, 2006; Pfaff et al., 2009; Lecumberri-Sanchez et al., 2014; Harlaux et al., 2018a; Legros et al., 2017, 2020; Yang et al., 2020)。

1.3 LA-ICP-MS方法

黑钨矿微区原位 U-Pb 年代学方法是解决上述难题最为有效的途径。相比于 ID-TIMS 方法, 激光原位微区分析方法有许多优势, 如样品的前处理过程简单, 单个样品点的分析时间明显缩短 (<2 min), 且与 ID-TIMS 方法相比明显具有较高的空间分辨率 (32~160 μm ; Deng et al., 2019; Luo et al., 2019; Tang et al., 2020; Yang et al., 2020)。最近, 中国地质大学 (武汉)、中国科学院地球化学研究所和中国科学院地质与地球物理研究所的研究团队, 先后报道了激光微区原位等离子质谱 (LA-ICP-MS) 黑钨矿 U-Pb 年龄测定方法。

Luo 等 (2018, 2019) 采用锆石外标水蒸气辅助分析方法。系统地研究了水蒸汽、氧气和氮气, 在不同的束斑大小的情况下 (90~160 μm), 对不同定年矿物 U-Pb 年龄结果的影响。发现在激光剥蚀之前混入少量水蒸汽, 能显著降低不同矿物之间在激光剥蚀过程中产生的 U/Pb 分馏效应, 从而建立了以锆石为外标, 获得独居石、磷钇矿、榍石和黑钨矿 U-Pb 年龄的方法。他们对来自法国中央地块中已知 ID-TIMS 年龄的 LB 和 MTM 黑钨矿样品进行了测定, 获得的黑钨矿激光 U-Pb 年龄结果与 ID-TIMS 年龄结果 (333.4±2.4 Ma 和 334.4±1.7 Ma) 在误差范围内保持一致, 验证了该方法的可行性。随

后, 他们对中国湖南瑶岗仙和江西漂塘钨矿床中的黑钨矿开展了应用研究, 结合详实的岩相学研究, 分别识别出了黑钨矿样品中两个不同期次的 U-Pb 年龄结果 (153 Ma 与 159 Ma, Deng et al., 2019)。获得的黑钨矿 U-Pb 年龄, 明显不同于对应矿体中云母 Rb-Sr 和热液锆石 U-Pb 年龄 (134 Ma; Wang and Ren, 2018; 王登红等, 2010), 且明显优于辉钼矿 Re-Os 年龄 (170~150 Ma; Peng et al., 2006; Mao et al., 2007; Wang et al., 2008; Li et al., 2011; 王登红等, 2009)。鉴于云母、锆石与辉钼矿等矿物测得的年龄彼此之间存在偏差, 表明其年龄结果可能代表着不同成矿期次和阶段。这充分显示了利用黑钨矿直接进行 U-Pb 定年的优势。

Tang 等 (2020) 采用 NIST 玻璃和黑钨矿 MTM 联合校正法。他们研究发现, MTM 黑钨矿的颗粒间 U 含量非常不均一 (图 2; $0.02 \times 10^{-6} \sim 361.20 \times 10^{-6}$), 且普通铅含量高且变化范围大 (图 3b; f_{206} 高达 58.6%), 不适合作为黑钨矿微区 U-Pb 定年主标。因此, 他们采用 NIST612 或 614 与 MTM 分别来校正实际样品的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比值, 然后构建 Tera-Wasserburg 图解, 获得其下交点 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄, 并以江西西华山与漂塘、浙江朗村、内蒙古沙麦和新疆白干湖钨锡矿田产出的黑钨矿为应用实例进行方法有效性检验。西华山黑钨矿获得的 U-Pb 年龄为 160.9±1.9 Ma, 这与人所报道的辉钼矿、独居石与磷钇矿的年龄基本一致 (Li et al., 2013; Hu et al., 2012; Wang et al., 2011)。漂塘黑钨矿的 U-Pb 年龄为 153.6±1.4 Ma, 与水蒸气法所获较年轻的一期年龄 (153 Ma) 一致 (Deng et al., 2019), 这一结果也得到了后期 ID-TIMS 年龄结果的验证 (Legros et al., 2020)。朗村黑钨矿 U-Pb 年龄为 127.4±4.8 Ma, 与花岗岩中锆石所给出的一组 131 Ma 的年龄基本一致, 小于锆石给出的另一组约 140 Ma 的年龄。沙麦黑钨矿 U-Pb 年龄为 142.3±1.3 Ma, 与白云母 Ar-Ar 年龄 (140±1 Ma) 一致 (Jiang et al., 2016)。白干湖黑钨矿 U-Pb 年龄为 425.9±4.3 Ma 和 429.2±6.8 Ma, 与锡石 U-Pb 和白云母 Ar-Ar 年龄一致 (Gao et al., 2014; 丰成友等, 2013; 郑震等, 2016)。显示了该方法广泛的适用性。

Yang 等 (2020) 利用高分辨扇形磁场等离子体质谱仪 (SF-ICP-MS) 搭配高灵敏度锥组合 (Jet

锥+X锥, Wu et al., 2020), 采用了基体匹配的黑钨矿标准物质(YGX-2113)作为外标校正的分析方法。该方法实现了高灵敏度、高空间分辨率的目标, 将分析束斑降低至32~44 μm , 有效地避开了包裹体的干扰, 对于一些低普通铅的黑钨矿样品获得了较为谐和的U-Pb年龄结果。探讨了钨氧化物的同质异位素干扰(如 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}$ 与 $^{184}\text{W}^{18}\text{O}$ 对 ^{202}Hg 的干扰, 以及 $^{186}\text{W}^{18}\text{O}$ 对 ^{204}Hg 及 ^{204}Pb 的干扰), 由于钨氧离子团的同质异位素干扰的影响, 使得 ^{204}Pb 普通铅校正方案用于普通铅扣除受到很大的局限性。这一影响因素在利用二次离子质谱(SIMS)测定锡石的U-Pb年龄中也有体现, 锡石中通常含有一定量的W, SIMS是以氧源作为离子源来测定锡石U-Pb年龄, 该过程中同样会产生大量的钨氧离子团, 因此, 同样不能利用 ^{204}Pb 校正方案对普通铅进行扣除(Carr et al., 2017)。相比于金红石和锡石等低Th/U比的矿物(10^{-4} ~ 10^{-5}), 可以近似的将测得的 ^{208}Pb 看做普通的 ^{208}Pb , 进而对样品的普通铅进行扣除(Carr et al., 2017; 杨亚楠等, 2014)。而黑钨矿中的Th/U比值变化范围较大(图3a), 一般为 10^0 ~ 10^{-3} , 远高于金红石和锡石, 因此 ^{208}Pb 普通铅校正方案也不适用。相比而言, 对于普通铅组成相对较低的黑钨矿样品, ^{207}Pb 普通铅校正方案则相对较为理想, 而对于部分普通铅含量较高且变化较大的黑钨矿样品, 构筑Tera-Wasserburg图解, 直接获得下交点年龄是较为有效的方案。同时他们还讨论了不同黑钨矿矿物端元之间的基体效应对定年结果的影响, 研究发现, 利用黑钨矿(YGX-2113)作为外标校正黑钨矿、钨铁矿和钨锰矿, 均获得了与推荐值相一致的年龄结果, 这也表明不同黑钨矿矿物端元之间基体效应不明显。究其原因, 可能与Mn和Fe的质量数相差很小有关。同时, 他们还对黑钨矿的U-Pb体系封闭温度进行了理论计算, 获得的U-Pb同位素体系在黑钨矿中的封闭温度远高于其形成温度, 因此黑钨矿的U-Pb体系能在大多数地质环境中长期有效保持封闭, 可以作为理想的U-Pb同位素定年对象。该研究对来自于世界范围内(瑞典、美国、法国、英国、德国、卢旺达和中国)年龄在26~1790 Ma之间的黑钨矿系列矿物样品进行了系统的分析, 获得的激光U-Pb年龄结果与ID-TIMS方法获得的U-Pb年龄, 或对应矿床中

锡石的U-Pb年龄, 以及与矿体相关围岩的年龄在误差范围内保持一致, 显示了该方法的广泛适用性。

1.4 黑钨矿U-Pb年代学目前存在的问题

目前, ID-TIMS方法仍然是副矿物U-Pb定年的基准方法。但黑钨矿受限于其本身在组成上固有的特点, 使得ID-TIMS方法成功率不高。目前所有已发表黑钨矿ID-TIMS数据均来自于德国GFZ实验室, 国内还没有成功报道相关数据, 此外, 其它副矿物U-Pb的ID-TIMS定年工作绝大多数也在国外实验室完成, 因此中国急需加强这方面的工作(储著银等, 2016; Wang et al., 2020; 杨岳衡等, 2020)。

尽管LA-ICP-MS黑钨矿U-Pb定年有诸多的优势, 但目前黑钨矿微区原位U-Pb年代学方法仍处于起步阶段, 存在着许多亟待解决的问题。已有ID-TIMS和LA-ICP-MS数据表明, 黑钨矿U含量通常比较低, 而且变化范围非常大, 不同地区或者同一矿区产出黑钨矿的U含量达到两个数量级差别(图2)。同时, LA-ICP-MS数据表明, 黑钨矿通常含有一定的普通铅, 且普通铅变化范围也非常大($f_{206}<5\%$ 或 $>90\%$)(图3b)。黑钨矿与铌锰矿和铌铁矿之间存在连续的固溶体系列, Nb以类质同象替代的形式与W发生替代(Saari et al., 1968; 张文兰等, 2003), 这类富铌黑钨矿的 Nb_2O_5 含量约为30%, 其主量元素组成与黑钨矿系列矿物相比差异较大。因此, 富铌黑钨矿与黑钨矿之间的基体效应还有待进一步研究。目前, 仍然缺乏黑钨矿的微区原位U-Pb定年的标准物质。研究表明, 直接采用非基体匹配的外标校正黑钨矿的U-Pb年龄时, 获得的年龄结果存在较大的偏差。Luo等(2019)在不加入水蒸气辅助的条件下, 直接利用锆石91500对LB与MTM进行外部校准, 分别产生了13.5%与12.3%的偏差。尽管已有LB、MTM、YGX-2113等黑钨矿样品被用作黑钨矿原位微区U-Pb定年的主标或质量监控, 但LB与MTM的U含量变化范围大, 且普通铅的组成也不均一, 有关于LB与MTM的均一性还有待进一步检验。从已发表数据来看, YGX-2113是相对比较理想的标样, 利用YGX-2113作为主标校正不同的年龄段样品均获得了较好的年龄结果, 其U含量较为均一(20.30×10^{-6} ~ 38.10×10^{-6}), 普通铅相对较低, 且包裹体较少, 因此是黑钨矿微区原位

U-Pb 定年的较理想主标。但该样品目前只有两家实验室的数据报道, 有关其均一性仍然需要进一步的检验。与此同时, 实验室合成黑钨矿标准参考物质也是重要的努力方向。尽管已有人工合成黑钨矿的报道, 但这仅用于研究黑钨矿矿物的浮选工艺(乔光豪等, 1989)。目前已有研究报道, 将合成的白钨矿(CaW-1 与 CaW-2; Ke et al., 2020)、赤铁矿(MR-HFO; Courtney-Davies et al., 2020)与方解石(ACC; Miyajima et al., 2020)标准参考物质用于微区原位白钨矿稀土元素测定及赤铁矿和方解石 U-Pb 定年的研究中。但目前实验室合成标样同样处于起步阶段, 面临着许多未解决的问题。其中最为主要的方面为是如何控制实验条件以实现合成样品的微量元素及同位素组成均一。

黑钨矿中 U 与 Pb 的赋存状态还有待进一步研究, 尽管已有证据表明, 黑钨矿中的 U 处于黑钨矿晶格位置中(Swart and Moore, 1982; Deng et al., 2019)。但黑钨矿中的 U 含量变化范围较大, 目前关于其赋存状态与哪些微量元素具有相关性还有待进一步研究。而 Pb 的离子半径较大, 不易发生类质同象替代, 关于其赋存状态目前仍不清楚。LA-ICP-MS 元素面扫是研究元素赋存状态和共生关系的理想方法, 因此有必要对黑钨矿开展元素面扫的研究, 以探究黑钨矿中 U 和 Pb 的赋存状态。

2 黑钨矿Sm-Nd年代学

2.1 黑钨矿Sm-Nd定年研究现状

Sm、Nd 均属于轻稀土元素(LREE), 它们的地球化学性质很相近, 其中, 母体同位素(^{147}Sm)经 α 衰变形成的子体同位素(^{143}Nd)易在晶格中有效保存, 因此矿物中的 Sm-Nd 同位素体系容易保持封闭, 具有较强的抗风化、抗蚀变的能力, 是有效的常用定年手段(Hamilton et al., 1977, 1979; 彭建堂等, 2006; 李曙光和安诗超, 2014)。但也因其相近的离子半径与地球化学性质, 使得自然界中 Sm/Nd 的分馏不明显, 且在地幔发生部分熔融的过程中 Nd 比 Sm 更加的不相容, 更趋于进入熔体, 使得地壳物质中 Sm/Nd 比值较低且变化范围较小, 通常为 0.1~0.5 (Depaolo, 1988)。由于母体同位素 ^{147}Sm 的半衰期较长 ($1.06 \times 10^{11} \text{ a}$), 因此, Sm-Nd 同位素更适用于年龄较老地体研究。此外, Sm-Nd

同位素体系的成功应用必须依赖于测试样品 Sm/Nd 变化范围较大, 且其时代较为古老。但一些热液矿床的成矿流体会导致 Sm/Nd 发生较大的分馏, 因此 Sm-Nd 定年也常被用来限定热液矿床成矿时代。

自从 Fryer 和 Taylor (1984) 首次利用沥青铀矿 Sm-Nd 定年方法对加拿大萨斯克切温省的 Collins Bay 热液铀矿床展开定年研究以来, 该同位素体系被广泛应用于金属矿床的同位素定年中, 如萤石(Chesley et al., 1991; Fryer and Taylor, 1984; Halliday et al., 1990;)、电气石(Angin et al., 1996; Jiang et al., 2000)、黑钨矿(Belyastsky et al., 1992; Krymsky et al., 1995, 1996; Guo et al., 2018; Syritso et al., 2018; 李华芹等, 1992; 聂凤军等, 2002, 2004; 李俊健等, 2016)、白钨矿(Bell et al., 1989; Guo et al., 2016; 刘善宝等, 2017)、方解石(Nie et al., 1999; 彭建堂等, 2002)等热液矿物都成为测年的对象。

率先展开黑钨矿 Sm-Nd 同位素定年研究的是俄罗斯的 Belyastsky 等 (1992) 与中国李华芹等 (1992)。Belyastsky 等 (1992) 对德国 Saxony 地区 Ore Mountains 的石英脉型黑钨矿展开 Sm-Nd 定年研究, 获得的成矿年龄为 $\sim 280 \text{ Ma}$, 获得的年龄的误差约为 10%~17%。李华芹等 (1992) 对西华山钨矿床中同一成矿期不同成矿阶段石英中的流体包裹体、黑钨矿和萤石矿物展开了定年研究, 获得的黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 $139.2 \pm 3 \text{ Ma}$ 。这一结果与萤石的 Sm-Nd 定年结果 $137.4 \pm 3 \text{ Ma}$, 以及石英流体包裹体 Rb-Sr 等时线年龄 $139.8 \pm 4.5 \text{ Ma}$, 在误差范围内保持一致。但这一结果与西华山花岗岩体锆石 U-Pb 年龄 ($155.7 \pm 2.2 \text{ Ma}$; Wang et al., 2011) 以及与黑钨矿共生的辉钼矿 Re-Os 年龄 ($157.0 \pm 2.5 \text{ Ma}$; Wang et al., 2011) 相差 $\sim 10\%$ 。最新研究表明, 南岭地区自 160 Ma 的 W-Sn 成矿以来, 后经历多期次的热液事件, 于 130 Ma 左右经历了一期富 REE 与 Zr 的热液活动 (Legros et al., 2020), 因此这一黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄可能代表着后期热液蚀变的年龄。Krymsky 等 (1995, 1996) 对俄罗斯远东地区 Rudone 和 Zabytoe 钨矿床的成矿时代与成矿物质来源进行了研究, 黑钨矿 Sm-Nd 定年给出的矿床成矿时代为 $\sim 80 \text{ Ma}$, 与对应矿体中脉石矿物的 Rb-Sr 年龄在误差范围内保持一致。Kempe 和 Belyastsky (1997) 在对德国 Erzgebirge 东

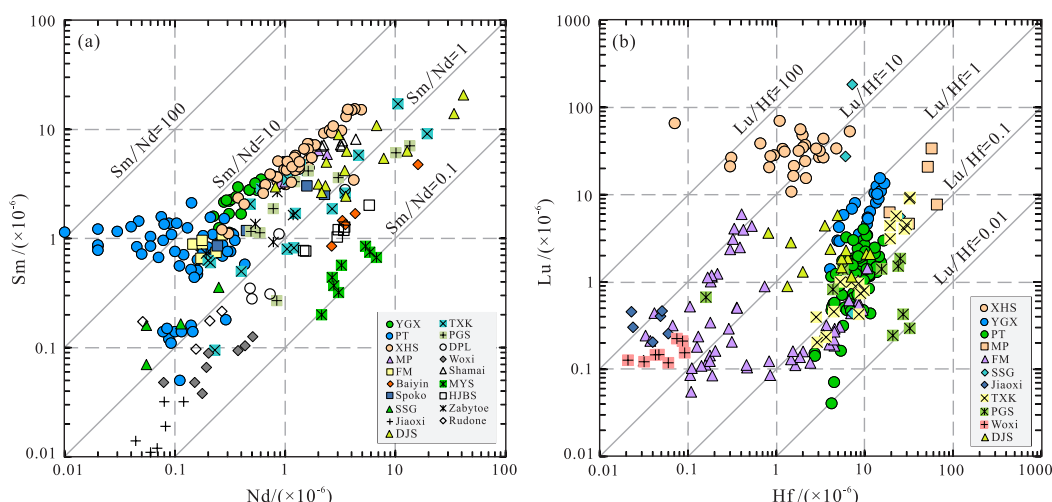
部地区 Sadisdorf W-Sn 矿化时代进行了限定, 获得的黑钨矿与萤石 Sm-Nd 等时线年龄为 326 ± 8 Ma, 这一结果与 Höhendorf 等 (1994) 利用萤石测得的 Sm-Nd 等时线年龄 (321 ± 22 Ma) 在误差范围内保持一致。聂凤军等 (2002, 2004) 先后对北京密云沙厂环斑花岗岩黑钨矿与甘肃北山红尖兵山黑钨矿的成矿时代以及成矿物质来源进行了研究。密云沙厂黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 1430 ± 93 Ma, Nd 的初始比值为 0.510992 ± 3 , 对应的 ε_{Nd} (1430 Ma) 为 -10.5 ± 0.84 。但这一年龄结果与当地出露的侵入岩体的形成时代存在一定差异, 密云花岗岩锆石 U-Pb 年龄为 1681 ± 10 Ma 和 1679 ± 10 Ma (杨进辉等, 2005), 作者认为含钨石英脉与杂岩体具有密切的空间分布关系, 可能与中元古代碱性火山岩岩浆活动有关 ($1325 \sim 1625$ Ma; 郁建华等, 1996)。甘肃北山红尖兵山钨矿床钨的矿化可根据产状不同划分为云英岩型与黄玉-石英脉型, 区域内碱性花岗岩侵入年龄为 322 ± 3.9 Ma (磷灰石, Sm-Nd 等时线年龄; 聂凤军等, 2004)。根据磷灰石 Sm-Nd 等时线年龄 (322 Ma) 计算得到的云英岩型与黄玉-石英脉型黑钨矿 ε_{Nd} 分别为 $4.24 \sim 5.93$ 与 $-4.16 \sim -8.05$ 。若不考虑产状, 获得的黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 1136 ± 14 Ma, 若只计算黄玉-石英脉型黑钨矿的 Sm-Nd 年龄, 获得的结果也约为 1300 Ma。但这一结果与磷灰石限定的花岗岩体的年龄差距较大, 且该地区内出露的地层和侵入岩体分别为石炭系白山组火山-沉积岩和海西期二长花岗岩。这一结果与江思宏和聂凤军 (2006) 测得的红尖兵山钨矿云英岩中的白云母 $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ 坪年龄 (216.6 ± 1.6 Ma) 同样存在着较大的差异。李俊健等 (2016) 对内蒙古东乌旗沙麦钨矿床的成矿时代展开了研究, 获得该矿床黑钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 137.9 ± 1.7 Ma, ε_{Nd} 为 3.4。这一 Sm-Nd 定年结果也得到了后期黑钨矿 U-Pb 年龄结果 (142.3 ± 1.3 Ma; Tang et al., 2020) 的验证。Guo 等 (2018) 在对南蒙古巴音苏赫图钨矿床的研究中, 通过黑钨矿 Sm-Nd 方法对钨矿化的时代进行了限定, Sm-Nd 等时线年龄为 303 ± 19 Ma, 这一结果与花岗斑岩中锆石的 U-Pb 年龄 298.8 ± 1.8 Ma 在误差范围内保持一致。Syrutso 等 (2018) 在对俄罗斯 Spokoininsky 地块的富稀有金属的过铝质花岗

岩和钨矿床成矿条件的研究中, 通过黑钨矿 Sm-Nd 同位素定年方法, 成功获得了等时线年龄为 140.1 ± 1.4 Ma, 与获得的跟矿物相关花岗岩全岩 Rb-Sr 年龄 (139.5 ± 2.1 Ma) 一致。尽管该矿床中黑钨矿的 Nd 含量很低 ($0.24 \sim 2.27 \times 10^{-6}$), 但作者将黑钨矿单矿物称样量增加至 500~700 mg, 在 220℃ 的温度下, 利用 Teflon 溶样弹对样品进行反复实验直至全部溶解。因此获得的年龄结果相较于其它研究, 具有显著降低的误差。已有黑钨矿 Sm-Nd 定年数据表明, 尽管黑钨矿中 Sm、Nd 含量较低, 但仍可获得较为可靠的年龄结果, 准确限定钨矿床的成矿时代 (图 4a)。

2.2 黑钨矿 Sm-Nd 年代学所面临的问题

黑钨矿同其它定年副矿物 (如: 锆石、磷灰石、石榴石等) 一样, 可以利用多种不同的同位素体系对成矿时代及成矿物质来源进行更好的限定。理论上, 倘若不同定年同位素体系的封闭温度均高于矿物的结晶温度, 那么不同同位素体系所记录的年龄结果应该在误差范围内保持一致。由于缺乏黑钨矿 Sm-Nd 同位素体系封闭温度的实验岩石学及理论计算研究, 目前还无法直观地对比其与 U-Pb 同位素体系的差异。但就已发的年龄表数据来看, 前人对内蒙古沙麦钨矿床中黑钨矿开展了 Sm-Nd (李俊健等, 2016) 与 U-Pb 定年 (Tang et al., 2020), 获得的 U-Pb 年龄 (142.3 ± 1.3 Ma) 稍老于 Sm-Nd 年龄 (137.9 ± 1.7 Ma)。虽然沙麦黑钨矿的 Sm-Nd 与 U-Pb 年龄结果有一定的差异, 但二者所记录的年龄在误差范围内基本上保持一致。同时, 研究表明黑钨矿 U-Pb 体系封闭温度远高于黑钨矿的结晶温度, 由于黑钨矿 Sm-Nd 与 U-Pb 同位素体系记录的年龄相近, 这也侧面说明, 黑钨矿 Sm-Nd 体系封闭温度或也高于黑钨矿结晶温度。

Sm-Nd 与 U-Pb 体系均可用于黑钨矿定年研究, 但二者有时会给出于相悖的结果, 如前人对北京密云沙厂钨矿床及甘肃红尖兵山钨矿床的研究。密云环斑花岗岩是中国最典型的奥长环斑花岗岩, 北京密云沙厂地区含钨石英脉分布广泛, 有关含钨石英脉的其形成时代仍然存有争议。郁建华等 (1996) 最早对 3 件含钨石英脉中的石英流体包裹体展开了 Rb-Sr 定年研究, 获得的年龄结果为 696 ± 144 Ma, 但受限于定年测试技术相对落后



数据引自Deng et al., 2019; Guo et al., 2018; Harlaux et al., 2018b; Krymsky et al., 1995, 1996; Legros et al., 2020; Syrsto et al., 2018; Yang et al., 2019a, 2019b; Zhang et al., 2018; 干国梁和陈志雄1991; 黑欢, 2012; 李华芹等, 1992; 李俊健等, 2016; 聂凤军等, 2002, 2004; 王勇等, 2019; 薛荣等, 2019; 于萍, 2012; 张思明, 2012; 祝亚男等, 2014

图4 黑钨矿Sm-Nd(a)与Lu-Hf(b)含量变化图

Fig. 4 Sm-Nd and Lu-Hf content variation of wolframite samples

与测试样品数量有限等因素, 获得的年龄结果并不能真实反映其形成年龄。因此, 聂凤军等(2002)直接对沙厂的黑钨矿进行Sm-Nd年龄测定, 获得的结果为 1430 ± 93 Ma。但测得的沙厂黑钨矿中 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化范围较小(0.0569~0.1067), 因此获得的定年结果误差较大, 且这一年龄结果与当地出露的侵入岩体的形成时代(~1680 Ma; 杨进辉等, 2005)存在一定的差异。这一结果也与Yang等(2020; 未发表数据)测得的黑钨矿U-Pb年龄结果(~140 Ma; 图5)存在相当大的差异。无独有偶, 该研究团队(聂凤军等, 2004)在对甘肃红尖兵山钨矿床的研究中, 对黑钨矿开展了Sm-Nd定年研究, 两种不同产状的黑钨矿(云英岩型与黄

玉-石英脉型)的 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化范围也比较小(0.2094~0.3174), 获得的Sm-Nd等时线年龄约为1336 Ma。这一定年结果明显区别于区域内碱性花岗岩体中的磷灰石Sm-Nd等时线年龄(322 ± 3.9 Ma)。该研究团队随后对红尖兵山钨矿云英岩中的白云母进行了 ^{40}Ar - ^{39}Ar 定年(江思宏与聂凤军, 2006), 获得的白云母 ^{40}Ar - ^{39}Ar 坪年龄为 216.6 ± 1.6 Ma。造成这种巨大差异的原因可以归结于如下两个方面:(1)黑钨矿中 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值变化范围太小, 不能准确限定其形成时代;(2)黑钨矿中Sm、Nd含量较低, 且黑钨矿相对较富集包裹体, 包裹体的成分改变了黑钨矿中Sm-Nd同位素组成。

尽管黑钨矿Sm-Nd同位素定年方法很早就展

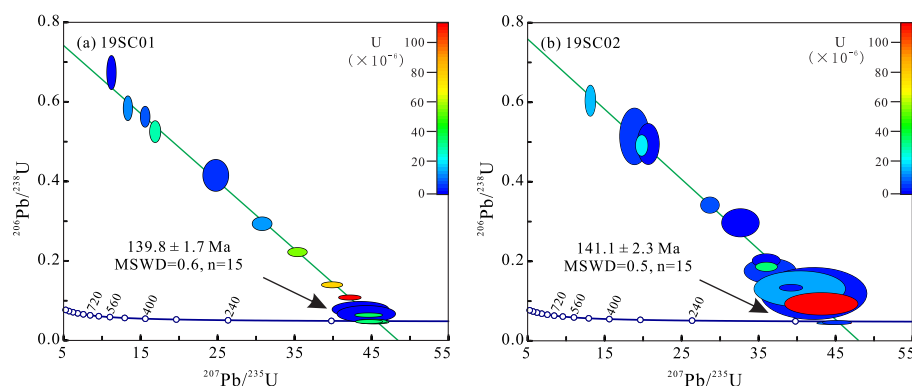


图5 密云沙厂黑钨矿U-Pb年龄 (Yang et al., 2020未发表数据)

Fig. 5 Wolframite U-Pb ages of Miyun Shachang tungsten deposit

开了应用,但发展相对缓慢,存在着很多亟待解决的问题。ID-TIMS 与 LA-ICP-MS 数据表明,与白钨矿 (CaWO_4) 相比,黑钨矿中 REE 元素含量较低,尤其是轻稀土元素,其 Sm、Nd 含量一般都低于 10×10^{-6} (图 4a),总体 Sm/Nd 变化范围较大 (Sm/Nd=0.1~100),但大部分同一产地黑钨矿样品 Sm/Nd 比值变化较小 (图 4a, PT 样品除外),这导致利用黑钨矿 Sm-Nd 等时线法获得的年龄误差较大且获得的年龄结果也存在一定的偏差,使得该方法的应用受到极大的限制。

有关黑钨矿 Sm-Nd 年代学方法存在的问题,大致可概括为以下几个方面。(1) 黑钨矿 Sm-Nd 体系封闭温度。同位素定年体系封闭温度的确定是用作定年的前提,尽管黑钨矿 Sm-Nd 定年的研究早已展开,但目前仍然未见黑钨矿 Sm-Nd 体系封闭温度的报道。(2) 选择 Sm/Nd 尽量大的黑钨矿样品进行测试。黑钨矿中 Sm、Nd 含量较低,且同一产地黑钨矿的 Sm/Nd 比值变化范围较小。因此,部分利用黑钨矿 Sm-Nd 定年方法获得的结果误差较大,或测得的年龄结果不准确。尽量选择同一期次矿化但不同位置的黑钨矿进行测试,以获得尽可能变化大的 Sm/Nd 比值。(3) 黑钨矿样品的纯净度对 Sm-Nd 年龄测定的影响。在石英脉型黑钨矿矿床中,早期形成的黑钨矿容易被晚期的黑钨矿和白钨矿所交代 (Krymsky et al., 1996),这一过程可能导致 Sm-Nd 同位素体系被扰动,不能得到准确的 Sm-Nd 等时线年龄。(4) 富轻稀土元素包裹体的影响。富稀土矿物如白钨矿和萤石等是黑钨矿中常见的包裹体矿物,这类含 Ca 矿物的 REE 含量较高,如白钨矿的总稀土元素含量一般比黑钨矿中的稀土元素总量高出 3 个数量级 (Krymsky et al., 1995),都会对定年结果带来较大的影响。

3 黑钨矿 Lu-Hf 年代学的潜力与优势

随着多接收等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 技术的不断发展与完善,以及 Lu、Hf 化学分离技术的成熟与优化, Lu-Hf 同位素地球化学得到飞速发展,其中 Lu-Hf 年代学研究日渐成为地学研究中的一个热点 (吴福元等, 2007; 曹达迪和陈昊, 2014)。Lu 有两个天然同位素 ^{175}Lu 与 ^{176}Lu , 而 Hf 有 6 个天然同位素 ^{174}Hf 、 ^{176}Hf 、 ^{177}Hf 、 ^{178}Hf 、 ^{179}Hf

和 ^{180}Hf 。其中,部分 ^{176}Hf 可通过 ^{176}Lu 经 β^- 衰变而来。Lu-Hf 同位素体系同 Sm-Nd 同位素定年体系一样,构筑等时线需满足 3 个前提条件:体系必须满足同源、同时和保持封闭。要想获得高精度的 Lu-Hf 等时线年龄,还需满足测试对象的 Lu/Hf 比值较高,如石榴子石 (Duchêne et al., 1997)、磷灰石 (Barfod et al., 2003)、硬柱石 (Mulcahy et al., 2009) 等矿物是 Lu-Hf 等时线定年的良好对象。通常黑钨矿较富集 HREE 与 HFSE,但受到成矿流体成分及物理化学条件的影响,黑钨矿中 Hf 含量变化范围较大,且相较于其它 Lu-Hf 同位素定年矿物 (如锆石、磷灰石等) 而言,黑钨矿的 Hf 含量比较低。就目前技术发展而言,对低含量超低含量 Hf 能够获得满意的测试精度 (Ma et al., 2019a),黑钨矿中 Lu/Hf 比值变化范围足够高 (Lu/Hf=0.01~100, 图 4b)。因此,黑钨矿非常有潜力成为 Lu-Hf 同位素年代学的新对象。

尽管黑钨矿有潜力作为 Lu-Hf 同位素定年,但仍然存在许多待解决的问题:(1) 黑钨矿 Lu-Hf 同位素体系封闭温度。对封闭温度的解读是诠释放射性同位素年龄地质意义的重要前提,目前还未见黑钨矿 Lu-Hf 同位素体系封闭温度研究结果的报道。此外,由于黑钨矿是钨铁矿和钨锰矿的完全类质同象矿物,不同端元的组成可能对黑钨矿的 Lu-Hf 体系的封闭温度造成一定的影响;(2) 选择 Lu/Hf 较大的黑钨矿样品进行测试。尽量选择同一期次矿化作用过程中不同位置的黑钨矿进行测试,以获得尽可能变化大的 Lu/Hf 比值。(3) 包裹体的影响。黑钨矿中常见铌钽矿等矿物包裹体,铌钽矿中 Ta 为主量元素,且铌钽矿相对富 Hf,其 Hf 含量可高达 700×10^{-6} 以上 (Che et al., 2015)。(4) 同质异位素的干扰。W 有 5 个天然同位素,由于 W 元素在黑钨矿中是主量元素,其中 ^{180}W 会对 ^{180}Hf 造成干扰,因此 W 对 Hf 同位素的测定影响较大。此外黑钨矿中 Nb、Ta 的含量较高, Ta 的离子半径与 W 相近,可以发生类质同象替代,这类富 Nb、Ta 的黑钨矿中, Ta 的含量可高达 5.35% (Saari et al., 1968), Ta 会对 Hf 同位素的测定带来较大的影响。因此,黑钨矿 Lu-Hf 年代学的技术难点在于,黑钨矿中低含量 Hf 如何实现与主量元素 W 以及较为富集的微量元素 Ta 的彻底分离,尽可能避免 Ta 和

W 对低含量 Hf 的干扰。此外, 在化学分析过程中避免使用常见的 ^{180}Hf 稀释剂, 而采用 ^{178}Hf 稀释剂, 尽可能避免或降低 Ta 和 W 对低含量 Hf 的干扰与质谱测试。

4 黑钨矿微量元素特征

黑钨矿一般为 HREE 富集矿物, 其稀土配分模式明显有别于白钨矿的 MREE 富集模式 (图 6)。白钨矿一般较为富集稀土元素, 其 ΣREE 一般高出黑钨矿 3 个数量级 (Krymsky et al., 1995), 因此白钨矿常被用于 Sm-Nd 定年 (Bell et al., 1989; Guo et al., 2016; 刘善宝等, 2017)。此外, 黑钨矿与白钨矿中稀土元素的赋存形式也不相同。由于 REE^{3+} 离子半径与 Ca^{2+} 离子半径相近, 因此在白钨矿中 REE 主要替代 Ca^{2+} 的位置。白钨矿中 REE 替代 Ca^{2+} 有三种方式。Ghaderi 等 (1999) 认为当一个 Na^{+} 与一个 REE^{3+} 置换白钨矿中的两个 Ca^{2+} , 电荷达到平衡, 此时白钨矿会富集 MREE, 产生上凸型的 REE 配分曲线 (图 6)。Song 等 (2014) 指出, 对于富 Nb 的白钨矿, 当 Nb 与 ΣREE 的摩尔比相近时, 可以发生 $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} = \text{REE}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$ 的置换; 当出现 Ca 空位时, 则为 2REE^{3+} 置换而达到电荷平衡, 此时白钨矿的 LREE、MREE 和 HREE 的分馏不明显。

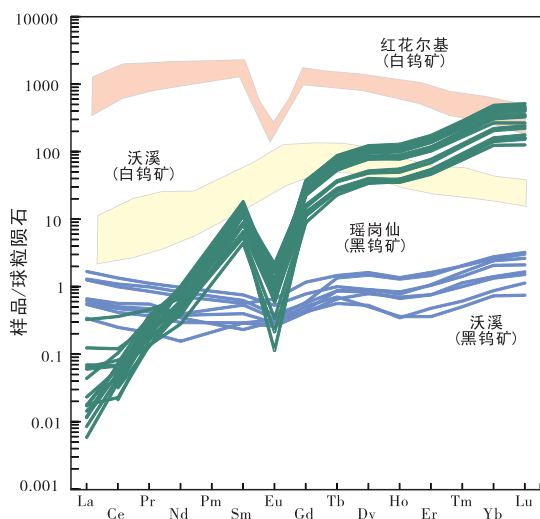
有关黑钨矿中 REE 的赋存形式, 干国梁和陈

志雄 (1991) 在研究广西都庞岭地区锡矿床中的黑钨矿时, 认为黑钨矿中 REE 以替换晶格中 W^{6+} 的形式存在, 且 HREE 的离子半径与 W^{6+} 离子半径更为接近, 因此 HREE 较 LREE 更易进入黑钨矿中。祝亚男等 (2014) 在研究沃溪钨矿床中黑钨矿时, 不仅仅有 HREE 相对富集的特征, MREE 同样呈现相对富集的特征 (图 6)。沃溪黑钨矿稀土配分具有明显的四分组效应, 这可能受到成矿流体络合物稳定性的影响, 使得 Gd、Tb 等出现异常。因此他们认为黑钨矿中 REE 的配分形式不仅仅受离子半径影响, 同时还受到成矿热液流体性质的影响。同样的, 除了 Eu 与 Ce 这类变价元素的异常通常揭示了成矿流体氧逸度的变化之外, 其他稀土元素的异常, 如 Gd、Tb、Y 等可能指示了成矿流体中 REE 络合物稳定性的差异 (Alibo and Nozaki, 1999; Bau et al., 1996; De Baar et al., 1985; Nozaki and Alibo, 2003)。黑钨矿的稀土配分模式隐含着大量的成矿流体地球化学性质的相关信息。

黑钨矿中一般也较富集 HFSE, 特别是 Sc、Nb、Ta 等元素, 主要呈类质同象赋存于晶格之中, 其特征和成因联系一直备受研究者关注 (Bychkov and Matveeva, 2008; Kempe and Belyatsky, 1997; Ivanova et al., 1981; Tindle and Webb, 1989; 郝家璋, 1964; 华光, 1960; 赵斌等, 1977; 章崇真, 1984)。早期研究表明, 黑钨矿中 Sc、Nb、Ta 的含量与黑钨矿中 Fe 和 Mn 的含量及成矿温度相关 (Ivanova et al., 1981; 郝家璋, 1964; 华光, 1960; 赵斌等, 1977; 章崇真, 1984)。但后来的研究表明, 黑钨矿中 Sc、Nb、Ta 受控于成矿流体的成分、流体 pH 与 Eh 条件, 当成矿流体在低 pH、高 Eh 条件下, 有利于 Nb 和 Ta 在黑钨矿中的富集, 当成矿流体呈低 pH 且低 Eh 时, 则有利于 Sc 富集。(Bychkov and Matveeva, 2008; Kempe and wolf, 2006; Tindle and Webb, 1989; 牛贺才与马东升, 1991)。因此, 成矿流体中 Sc、Nb、Ta 的运移与沉淀受到成矿流体中络合离子的类型以及成矿物理化学条件 (成矿流体酸碱度与氧化还原条件) 的双重控制。

5 结论与展望

利用矿石矿物直接测定矿床的形成时代是成矿年代学研究的前沿和热点。黑钨矿作为各类钨矿床



湖南瑶岗仙黑钨矿数据引自 Deng et al. 2019, 内蒙古红花尔基白钨矿数据引自 Guo et al., 2016, 沃溪白钨矿与黑钨矿数据引自祝亚男等, 2014

图6 代表性黑钨矿与白钨矿REE分布模式
Fig. 6 Representative REE distribution pattern of wolframite and scheelite

中最重要的矿石矿物,对其直接进行U-Pb同位素测年是确定钨成矿时代最有效的途径。微区原位黑钨矿U-Pb年代学方法还存在很多亟待解决的问题。主要包括:缺乏微区原位黑钨矿U-Pb定年标样以及黑钨矿中U、Pb的赋存状态还有待进一步研究。微区原位黑钨矿U-Pb年代学方法及应用将成为新一轮战略关键金属和成矿年代学研究的热点之一。这尤其对于理解矿床成因、精细成矿过程和矿床分布规律,以及指导找矿等都具有十分重要的意义。

黑钨矿Sm-Nd年代学自20世纪90年代起就已展开应用研究,但由于黑钨矿一般较为亏损Sm、Nd等轻稀土元素,且Sm/Nd分馏较小,所获的年龄结果误差较大,因此并不是所有的黑钨矿均可用来Sm-Nd定年。黑钨矿Sm-Nd定年样品应尽量选取选择Sm/Nd尽量大且纯净度高的样品进行测试。此外有关黑钨矿Sm-Nd同位素体系的封闭温度还有待进一步研究。

黑钨矿较富集HREE与HFSE, Lu/Hf比值变化范围也较大。因此黑钨矿有潜力作为Lu-Hf同位素定年的良好对象。但目前还未开展相关的研究,黑钨矿Lu/Hf定年存在许多待解决的问题。同黑钨矿Sm-Nd年代学一样,黑钨矿Lu-Hf定年仍需选取Lu/Hf比值较大的黑钨矿进行测试;同时尽可能避开铌钽矿等富Hf矿物带来的影响;主量元素W及富Ta的黑钨矿样品中, ^{180}W 及 ^{180}Ta 会对 ^{180}Hf 造成干扰。同理,黑钨矿Lu-Hf同位素体系的封闭温度还有待进一步的研究。

黑钨矿的微量元素特征隐含着大量的成矿流体地球化学性质的相关信息。对于变价稀土元素Eu和Ce而言,Eu和Ce的正负异常反映了成矿流体的氧逸度的变化。其他稀土元素Gd、Tb和Y等,可能指示了成矿流体中络合物离子的差异。Sc、Nb、Ta等微量元素的富集与亏损受到成矿流体的络合离子的类型以及成矿物理化学条件(成矿流体酸碱度与氧化还原条件)的双重控制。

参考文献 (References):

曹达迪,程昊. 2014. 石榴子石Lu-Hf年代学研究进展[J]. 矿物学报, 43(2): 180-195.
 储著银,许俊杰,陈知,等. 2016. 超低本底单颗粒锆石CA-ID-TIMS U-Pb高精度定年方法[J]. 科学通报, 61: 1121-1129.
 干国梁,陈志雄. 1991. 广西都庞岭地区锡矿床黑钨矿主要、微量

及稀土元素的组成特点及赋存状态[J]. 矿物学报, 11(2): 122-132.
 丰成友,李国臣,李大新,等. 2013. 新疆祁漫塔格柯可卡尔德钨锡矿床控矿构造及 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代学研究[J]. 矿床地质, 32(1): 210-219.
 郝家璋. 1964. 某区黑钨矿中锰、铁、铌、钽和钨分布的初步规律[J]. 中国地质, 12: 16-25.
 黑欢. 2012. 赣南地区淘锡坑钨矿床地质特征及成矿作用研究[D]. 西安: 长安大学.
 华光. 1960. 中国南部某区黑钨矿及其成分的变化规律[J]. 地质科学, 4: 165-181.
 江思宏,聂凤军. 2006. 甘肃北山红尖兵山钨矿床的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素年代学研究[J]. 矿床地质, 25(1): 89-94.
 李华芹,刘家齐,杜国民等. 1992. 内生金属矿床成矿作用年代学研究—以西华山钨矿为例[J]. 科学通报, 37(12): 10-15.
 李俊建,付超,唐文龙,等. 2016. 内蒙古东乌旗沙麦钨矿床的成矿时代[J]. 地质通报, 35(4): 524-530.
 刘善宝,刘战庆,王成辉,等. 2017. 赣东北朱溪超大型钨矿床中白钨矿的稀土、微量元素地球化学特征及其Sm-Nd定年[J]. 地学前缘, 24(5): 17-30.
 李曙光,安诗超. 2014. 变质岩同位素年代学: Rb-Sr和Sm-Nd体系[J]. 地学前缘, 21(3): 246-255.
 聂凤军,江思宏,白大明,等. 2002. 北京密云沙厂环斑花岗岩杂岩体黑钨矿钨-铋同位素研究[J]. 地质论评, 48(1): 29-33.
 聂凤军,江思宏,胡朋,等. 2004. 甘肃北山红尖兵山钨矿床地质特征及成矿物质来源[J]. 矿床地质, 23(1): 11-18.
 牛贺才,马东升. 1991. 湘西江南型金矿床流体包裹体的研究[J]. 矿物学报, 11(4): 386-394.
 盛继福,陈郑辉,刘丽君,等. 2015. 中国钨矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 89(6): 1038-1050.
 彭建堂,符亚洲,袁顺达,等. 2006. 热液矿床中含钙矿物的Sm-Nd同位素定年[J]. 地质论评, 52(5): 662-667.
 彭建堂,胡瑞忠,林源贤,等. 2002. 锡矿山钨矿床热液方解石的Sm-Nd同位素定年[J]. 科学通报, 47(10): 789-792.
 乔光豪,王宝贵,施辉亮. 1989. 利用人工合成矿物 MnWO_4 和 FeWO_4 研究黑钨矿(Mn,Fe) WO_4 系列的可浮性[J]. 南方冶金学院学报, 10(4): 98-103.
 王登红,陈郑辉,陈毓川,等. 2010. 我国重要矿产地成岩成矿年代学研究新数据[J]. 地质学报, 84(7): 1030-1040.
 王登红,何晓平,李华芹,等. 2009. 湖南瑶岗仙钨矿成岩成矿作用年代学研究[J]. 岩矿测试, 28(3): 201-208.
 王勇,王立强,范源,等. 2019. 班公湖—怒江成矿带西段角闪石英脉型钨矿床地质特征及黑钨矿地球化学特征[J]. 岩石学报, 35(3): 724-736.
 吴福元,李献华,郑永飞,等. 2007. Lu-Hf同位素体系及其岩石学应用[J]. 岩石学报, 23(2): 185-220.
 薛荣,王汝成,陈光弘,等. 2019. 松树岗钨钼锡矿床石英脉的矿物学研究—云母和黑钨矿成分对热液成矿过程的制约[J]. 岩石矿物学杂志, 38(004): 507-520.
 杨进辉,吴福元,柳小明,等. 2005. 北京密云环斑花岗岩锆石U-Pb年龄和Hf同位素及其地质意义[J]. 岩石学报, 21(6): 1633-1644.
 杨亚楠,李秋立,刘宇,等. 2014. 离子探针锆石U-Pb定年[J]. 地学前缘, 21(2): 81-92.
 杨岳衡,杨明,王浩,等. 2020. 黑钨矿微区原位U-Pb年代学方法

- 及应用[J]. 中国科学: 地球科学, 50, doi: 10.1360/SSTe-2020-0107
- 郁建华, 傅会芹, 张凤兰, 等. 1996. 华北地台北部非造山环斑花岗岩及有关岩石[M]. 北京: 中国科学技术出版社.
- 于萍. 2012. 江西盘古山钨矿矿物学特征研究[D]. 西安: 长安大学.
- 章崇真. 1984. 黑钨矿中铋钽含量变化的研究及意义[J]. 矿床地质, 3(2): 59-67.
- 张思明. 2012. 江西省大吉山钨矿床的矿物学研究及矿床特征[D]. 北京: 中国地质大学.
- 张文兰, 华仁民, 王汝成. 2003. 大吉山钨矿中钨铋钨矿与富钨铋钨矿的共生现象及其成因探讨[J]. 矿床地质, 22(2): 158-165.
- 赵斌, 李维显, 蔡元吉. 1977. 黑钨矿、锡石、铋铁矿、细晶石、铋钽铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中铋、钨含量变化的实验研究[J]. 地球化学, 6(2): 123-135, 157-158.
- 郑震, 陈衍景, 邓小华, 等. 2016. 东昆仑祁漫塔格地区白干湖钨锡矿田白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年及地质意义[J]. 中国地质, 43(4): 1341-1352.
- 祝亚男, 彭建堂, 刘升友, 等. 2014. 湘西沃溪矿床中黑钨矿的地质特征及微量元素地球化学[J]. 地球化学, (3): 287-300.
- Angin C D, Jonasson I R and Franklin J M. 1996. Sm-Nd dating of scheelite and tourmaline: Implications of the genesis of Archean gold deposits, Val d'or, Canada [J]. *Economical Geology*, 91: 1372-1382.
- Barba K E, Nelson E P, Misantoni D, et al. 2005. Structural controls on mineralized veins in the Sweet Home mine, Alma district, Colorado [M]// Rhoden H N, Steininger R C, Vikre P G (Eds.), *Geol. Soc. Nevada Symp*: 698-708.
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 67-77.
- Barfod G, Otero O and Albarède F. 2003. Phosphate Lu-Hf geochronology [J]. *Chemical Geology*, 200(3/4): 241-253.
- Bell K, Anglin C D and Franklin J M. 1989. Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites: Possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits [J]. *Geology*, 17: 500-504.
- Belyatsky B V, Kempe U and Levsky L K. 1993. Sm-Nd age of wolframite from quartz-wolframite ore occurrences of Saxony, Germany [G]. *Terra Abstract*, 5 (Suppl. 1): 442-443.
- Belyatsky B V and Levskii L. 1992. Sm-Nd age of wolframites from quartz-wolframite occurrences of Ore Mountains, Saxonia [J]. *Doklady Earth Sciences*, 324: 621-625.
- Burisch M, Gerdes A, Meinert L D, et al. 2019. The essence of time-fertile skarn formation in the Variscan Orogenic Belt [J]. *Earth Planetary Science Letter*, 519: 165-170.
- Bychkov A Y and Matveeva S S. 2008. Thermodynamic model of the formation of ore bodies at the Akchatau wolframite greisen-vein deposit [J]. *Geochemistry International*, 46(9): 867-886.
- Carr P A, Norman M D and Bennett V C. 2017. Assessment of crystallographic orientation effects on secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of cassiterite [J]. *Chemical Geology*, 467: 122-133.
- Carr P A, Zink S, Bennett V C, et al. 2020. A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia [J]. *Chemical Geology*, 539: 119539.
- Chesley J T, Halliday A N and Scrivener R C. 1991. Samarium-neodymium direct dating of fluorite mineralization [J]. *Science*, 252: 949-951.
- Che X D, Wu F Y, Wang R C, et al. 2015. In situ U-Pb isotopic dating of columbite-tantalite by LA-ICP-MS [J]. *Ore Geology Reviews*, 65: 979-989.
- Courtney-Davies L, Gilbert S E, Ciobanu C L, et al. 2020. A synthetic haematite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology and application to iron oxide-Cu-Au Systems [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, DOI: 10.1111/GGR.12365.
- De Baar H J W, Brewer P G and, Bacon M P. 1985. Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1961-1969.
- Deng X D, Luo T, Li J W, et al. 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using in situ wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 515: 94-10.
- DePaolo D J. 1988. Neodymium Isotope Geochemistry—An Introduction [M]. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.
- Duchêne S, Blichert-Toft J, Luais B, et al. 1997. The Lu-Hf dating of garnets and the ages of the Alpine high-pressure metamorphism [J]. *Nature*, 387(6633): 586-589.
- Frei R, Nägler T F, Schönberg R, et al. 1998. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb, and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1925-1936.
- Fryer B J and Taylor R P. 1984. Sm-Nd direct dating of the Collins Bay hydrothermal uranium deposit, Saskatchewan [J]. *Geology*, 12: 479-482.
- Gao Y B, Li W Y, Li Z M, et al. 2014. Geology, geochemistry, and genesis of tungsten-tin deposits in the Baiguanhu District, Northern Kunlun Belt, Northwestern China [J]. *Economic Geology*, 109: 1787-1799.
- Gehrels G E, Valencia V and Ruiz J. 2008. Enhanced precision, accuracy, efficiency, and spatial resolution of U-Pb ages by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q03017.
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H, et al. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia [J]. *Economic Geology*, 94(3): 423-437.
- Guo Z J, Li J W, Xu X Y, et al. 2016. Sm-Nd dating and REE composition of scheelite for the honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia Northeast China [J]. *Lithos*, 261: 307-321.
- Guo Z H, Zhang B L, Guo B W, et al. 2018. Zircon U-Pb and wolframite Sm-Nd dating of the Bayinsukhtu Tungsten Deposit in Southern Mongolia and its geological significance [J]. *Resource Geology*, 68(4): 337-351.
- Hamilton P J, Evensen N M, O'Nions R K, et al. 1979. Sm-Nd systematics of Lewisian gneisses: Implications for the origin of granulites [J]. *Nature*, 277: 25-28.
- Hamilton P J, O'Nions R K and Evensen N M. 1977. Sm-Nd dating of Archean basic and ultrabasic volcanics [J]. *Earth Planetary Science Letter*, 36: 263-268.
- Halliday A N, Shepherd T J, Dicken A P, et al. 1990. Sm-Nd evidence

- for the age and origin of a Mississippi Valley ore deposit [J]. *Nature*, 344: 54–56.
- Harlaux M, Mercadier J, Marignac C, et al. 2018b. Tracing metal sources in peribatholithic hydrothermal W deposits based on the chemical composition of wolframite: The example of the Variscan French Massif Central [J]. *Chemical Geology*, 479: 58–85.
- Harlaux M, Romer R L, Mercadier J, et al. 2018a. 40 Ma of hydrothermal W mineralization during the Variscan orogenic evolution of the French Massif Central revealed by U–Pb dating of wolframite [J]. *Mineralium Deposita*, 53: 21–51.
- Höndorf A, Kämpf H and Dulski P. 1994. Sm/Nd and Rb/Sr Isotopic Investigations on Fluorite Mineralization of the Eastern Erzgebirge [M] // Seltmann R, et al., eds., *Metallogeny of collisional orogens*: Prague, Czech Geological Survey: 116–128.
- Hulsbosch N, Boiron M C, Dewaele S, et al. 2016. Fluid fractionation of tungsten during granite–pegmatite differentiation and the metal source of peribatholithic W quartz veins: evidence from the Karagwe–Ankole Belt (Rwanda) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175: 299–318.
- Hu R Z, Wei W F, Bi X W, et al. 2012. 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.
- Ivanova G F, Maximyuk I E, Bakhteev R K, et al. 1981. Correlation bonds of tantalum, niobium, scandium, yttrium, and ytterbium in wolframites and their geochemical significance [J]. *Geokhimiya*, 8: 1123–1135.
- Jiang S Y, Slack J F and Palmer M R. 2000. Sm–Nd dating of the giant Sullivan Pb–Zn–Ag deposit, British Columbia [J]. *Geology*, 28: 751–754.
- Jiang S H, Bagas L, Hu P, et al. 2016. Zircon U–Pb ages and Sr–Nd–Hf isotopes of the highly fractionated granite with tetrad REE patterns in the Shamai tungsten deposit in eastern Inner Mongolia, China: Implications for the timing of mineralization and ore genesis [J]. *Lithos*, 261: 322–339.
- Ke Y Q, Zhou J Z, Yi X Q, et al. 2020. Development of REE-doped CaWO_4 single crystals as reference materials for in situ microanalysis of scheelite via LA–ICP–MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35: 886–895.
- Kempe U and Belyatsky B V. 1997. An attempt at direct dating of the Sadisdorf Sn–W mineralization, Eastern Erzgebirge (Germany) [J]. *Journal of Geosciences*, 42(3): 21.
- Kempe U and Wolf D. 2006. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn–W deposits: Possible economic significance and genetic implications [J]. *Ore Geology Review*, 28(1): 103–122.
- Krymsky R S, Belyatsky B V, Vinogradova L G, et al. 1995. Sm–Nd and Rb–Sr systems of the Rudnoe Wolframite–Scheelite Deposit, Primorie [J]. *Petrology*, 3(40): 398–406.
- Krymsky R S, Belyatsky B V and Levskii L K. 1996. Sm–Nd and Rb–Sr Systematics of Wolframite and Scheelite [J]. *Geochemistry International*, 34(10): 864–868.
- Lecumberri-Sanchez P, Romer R L, Lüders V, et al. 2014. Genetic relationship between silver–lead–zinc mineralization in the Wutong deposit, Guangxi Province and Mesozoic granitic magmatism in the Nanling belt, southeast China [J]. *Mineralium Deposita*, 49: 353–369.
- Legros H. 2017. Les systèmes métallogéniques hydrothermaux à tungstène et métaux rares (Nb–Ta–Li–Sn) de la période Jurassique–Crétacé au sud de la province de Jiangxi (Chine) [D]. *Sciences de la Terre*. Université de Lorraine (Français).
- Legros H, Mercadier J, Villeneuve J, et al. 2019. Multiple fluids involved in granite-related W–Sn deposits from the world-class Jiangxi Province (China) [J]. *Chemical Geology*, 512: 69–84.
- Legros H, Harlaux M, Mercadier J, et al. 2020. The world-class Nanling metallogenic belt (Jiangxi, China): W and Sn deposition at 160 Ma followed by 30 m.y. of hydrothermal metal redistribution [J]. *Ore Geology Review*, 117: 103302.
- Luo T, Deng X D, Li J W, et al. 2019. U–Pb geochronology of wolframite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34: 1439–1446.
- Li S, Wang J, Zhu X, et al. 2011. Re–Os dating of molybdenite and sulfur isotope analysis of the Yaogangxian Tungsten Polymetallic Deposits in Hunan Province and their geological significance [J]. *Geoscience*, 25(2): 228–235.
- Li X H, Tang G Q, Gong B, et al. 2013. Qinghu zircon: A working reference for microbeam analysis of U–Pb age and Hf and O isotopes [J]. *Chinese Science Bulletin*, 58: 4647–4654.
- Luo T, Hu Z, Zhang W, et al. 2018. Water vapor-assisted “Universal” nonmatrix-matched analytical method for the in situ U–Pb dating of zircon, monazite, titanite, and xenotime by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 90: 9016–9024.
- Ma Q, Evans N J, Ling X X, et al. 2019b. Natural titanite reference materials for in situ U–Pb and Sm–Nd isotopic measurements by LA–(MC)–ICP–MS [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 355–384.
- Ma Q, Yang M, Zhao H, et al. 2019a. Accurate and precise determination of Lu and Hf contents and Hf isotopic composition at the subnanogram level in geological samples using MC–ICP–MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34: 1256–1262.
- Mao J, Xie G, Guo C, et al. 2007. Large-scale tungsten–tin mineralization in the Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2329–2338.
- Miyajima Y, Saito A, Kagi H, et al. 2020. Incorporation of U, Pb and rare earth elements in calcite through crystallisation from amorphous calcium carbonate: simple preparation of reference materials for microanalysis [J]. *Geostandards & Geoanalytical Research*, DOI: 10.1111/ggr.12367.
- Moscatti R J and Neymark L A. 2020. U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA–ICP–MS [J]. *Mineralium Deposita*, 55: 1–20.
- Mulcahy S R, King R L and Vervoort J D. 2009. Lawsonite Lu–Hf geochronology: A new geochronometer for subduction zone processes [J]. *Geology*, 37(11): 987–990.
- Nozaki Y and Alibo D S. 2003. Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean, southwest of Australia: Unique patterns compared to the South Atlantic data [J]. *Geochemistry*, 37(1): 47–62.
- Nie F J, Bjorlykke A B and Nilsen S. 1999. The origin of the Proterozoic Bidjovagge gose–copper deposit, Finnmark, Northern Norway,

- as deduced from rare earth element and Nd isotope evidences on calcite [J]. *Resource Geology*, 49(1): 13–25.
- Neymark L A, Holm-Denoma C S and Moscatti R J. 2018. In situ LA-ICPMS U-Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary [J]. *Chemical Geology*, 483: 410–425.
- Peng J T, Zhou M F, Hu R Z, et al. 2006. Precise molybdenite Re-Os and mica Ar-Ar dating of the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling district, South China [J]. *Mineralium Deposita*, 41(7): 661–669.
- Pfaff K, Romer R L and Markl G. 2009. U-Pb ages of ferberite, chalcedony, agate, ‘U-mica’ and pitchblende: constraints on the mineralization history of the Schwarzwald ore district [J]. *European Journal of Mineralogy*, 21: 817–836.
- Rickers K, Thomas R and Heinrich W. 2006. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H₂O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedensdorf, Germany: a SXRF study of melt and fluid inclusions [J]. *Mineralium Deposita*, 41: 229–245.
- 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.
- Romer R L and Lüdgers V. 2006. Direct dating of hydrothermal W mineralization: U-Pb age for hübnerite (MnWO₄), sweet home mine, Colorado [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 4725–4733.
- Saari E, Knorring O V and Sahama T G. 1968. Niobian wolframite from the Nuaparra pegmatite, Zambezia, Mozambique [J]. *Lithos*, 1(2): 164–168.
- Seman S, Stockli D F and McLean N M. 2017. U-Pb geochronology of grossular-andradite garnet [J]. *Chemical Geology*, 460: 106–116.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica*, 32: 751–767.
- Song G X, Qin K, Li G M, et al. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou Area, Anhui Province, Eastern China [J]. *American Mineralogist*, 99(2–3): 303–317.
- Swart P K and Moore F. 1982. The occurrence of uranium in association with cassiterite, wolframite, and sulphide mineralization in South-West England [J]. *Mineralogical Magazine*, 46: 211–215.
- Syrtsko L F, Badanina E V, Abushkevich V S, et al. 2018. Fertility of rare-metal peraluminous granites and formation conditions of tungsten deposits [J]. *Geology of Ore Deposits*, 60(1): 33–51.
- Tang Y W, Cui K, Zheng Z, et al. 2020. LA-ICP-MS U-Pb geochronology of wolframite by combining NIST series and common lead-bearing MTM as the primary reference material: Implications for metallogenesis of South China [J]. *Gondwana Research*, 83: 217–231.
- Tindle A G and Webb P C. 1989. Niobian wolframite from Glen Gairn in the Eastern highlands of Scotland: A microprobe investigation [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(8): 1921–1935.
- Thomas R, Davidson P and Beurlen H. 2012. The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research [J]. *Mineralogy & Petrology*, 106: 55–73.
- Wang F Y, Li C Y, Ling M X, et al. 2011. Geochronology of the Xihuashan tungsten deposit in Southeastern China: constraints from Re-Os and U-Pb dating [J]. *Resource Geology*, 61: 414–423.
- Wang W, Zhou M, Chu Z, et al. 2020. Constraints on the Ediacaran–Cambrian boundary in deep-water realm in South China: Evidence from zircon CA-ID-TIMS U-Pb ages from the topmost Liuchapo Formation [J]. *Science China Earth Science*, 63: 1176–1187.
- Wang X and Ren M. 2018. Constraints of hydrothermal and magmatic zircon on the origin of the Yaogangxian tungsten deposit, southern China [J]. *Ore Geology Reviews*, 101: 453–467.
- Wang Y, Pei R, Li J, et al. 2008. Re-Os dating of molybdenite from the Yaogangxian tungsten deposit, South China, and its geological significance [J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 82(4): 820–825.
- Wood S A and Samson I M. 2000. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m NaCl [J]. *Economic Geology*, 95: 143–182.
- Wu S T, Yang M, Yang Y H, et al. 2020. Improved in situ zircon U-Pb dating at high spatial resolution (5–16 mm) by laser ablation-single collector-sector field-ICP-MS using Jet sample and X skimmer cones [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 456: 116394.
- Yang J H, Peng J T, Liu L, et al. 2019a. Metal source and wolframite precipitation process at the Xihuashan tungsten deposit, South China: Insights from mineralogy, fluid inclusion and stable isotope [J]. *Ore Geology Reviews*, 111: 102965.
- Yang J H, Kang L F, Liu L, et al. 2019b. Tracing the origin of ore-forming fluids in the Piaotang tungsten deposit, South China: Constraints from in-situ analyses of wolframite and individual fluid inclusion [J]. *Ore Geology Reviews*, 111: 102939.
- Yang M, Yang Y H, Wu S T, et al. 2020. Accurate and precise in situ U-Pb isotope dating of wolframite series minerals via LA-SF-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35: 2191–2203.
- Yang Y H, Wu F Y, Li Q L, et al. 2019. In situ U-Th-Pb dating and Sr-Nd isotope analysis of bastnaesite by LA-(MC)-ICP-MS [J]. *Geostands and Geoanalytical Research*, 43: 543–565.
- Yang Y H, Wu F Y, Yang J H, et al. 2018. U-Pb age determination of schorlomite garnet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33: 231–239.
- Zhang Q, Zhang R Q, Gao J F, et al. 2018. In-situ LA-ICP-MS trace element analyses of scheelite and wolframite: Constraints on the genesis of veinlet-disseminated and vein-type tungsten deposits, South China [J]. *Ore Geology Review*, 99: 166–179.
- Zhou M F, Gao J, Zhao Z, et al. 2018. Introduction to the special issue of Mesozoic W-Sn deposits in South China [J]. *Ore Geology Review*, 101: 432–436.
- Zong K Q, Chen J Y, Hu Z C, et al. 2015. In-situ U-Pb dating of uraninite by fs-LA-ICP-MS [J]. *Science China: Earth Sciences*, 58: 1731–1740.