

湖南千里山岩体中金红石化学成分标型特征研究

王耀可, 鲁安怀, 李 斌, 王智琳, 束正祥

(中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 金红石是湖南千里山岩体黑云母花岗岩中一种常见的副矿物。本文通过分析千里山黑云母花岗岩中金红石的化学成分,探讨了金红石对岩浆热液演化与钨锡成矿的指示作用。结果表明,金红石主要受热液蚀变作用的影响呈3种形态产出。第1种为形成于黑云母裂隙的他形金红石;第2种是颗粒较大的单晶金红石;第3种是呈集合体产出且粒度不等的条带状金红石。随着黑云母花岗岩的蚀变与成矿作用的不断增强,黑云母花岗岩金红石中的元素钨不断富集,表明金红石中的钨含量可以作为花岗岩成矿能力的判别标志,含钨高的金红石对钨矿的形成富集有一定的指示意义,可作为钨矿找矿的标志之一。

关键词: 金红石; 千里山岩体; 钨矿; 微量元素

中图分类号: P578.4⁺7; P618.67

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)05-0693-12

Typomorphic features of the rutiles from the Qianlishan biotite granite in Hunan Province

WANG Yao-ke, LU An-huai, LI Bin, WANG Zhi-lin and SHU Zheng-xiang

(School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Rutile is a common accessory mineral in the Qianlishan biotite granite. In this paper, the authors investigated chemical significance of rutiles in tracing the magmatic-hydrothermal evolution and W-Sn metallogenic process based on their typomorphic features. The results show that three forms of rutiles caused by the influence of the hydrothermal fluid can be identified. The first type of rutile occurs in the biotite fissure, being anhedral rutile, the second type is composed of euhedral crystals with relatively large grain size. The third type of rutile occurs as aggregates with banded and anisomalous structures. The continual increase of tungsten content of rutile with the enhancement of alteration and mineralization suggests that the tungsten content in the rutile can be used as a criterion for the ore-forming capability of granite, and the high tungsten-bearing rutile can indicate the formation and enrichment of the tungsten. In the future, these phenomena can be used as prospecting marks in search for tungsten deposits.

Key words: rutile; Qianlishan granite; tungsten ore; trace elements

南岭地区是我国重要的钨锡等矿产资源产地,分布有多个大型和超大型钨锡矿床。这些矿床主要沿郴州-临武断裂分布,与近NE向发育的中生代花岗岩关系密切(周新民, 2003; 华仁民, 2005; 毛景文等, 2007; 陈骏等, 2008)。与钨锡成矿有关的花

岗岩体主要包括千里山、骑田岭、花山、姑婆山等,伴生的大型或超大型钨锡多金属矿床有柿竹园、瑶岗仙和新田岭等矿床。南岭地区花岗岩具有相似的岩石化学特征,然而其钨锡成矿能力却具有明显的差异(章荣清等, 2011)。对花岗岩钨锡成矿能力的

收稿日期: 2019-03-05; 接受日期: 2019-06-04; 编辑: 郝艳丽

作者简介: 王耀可(1993-), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 493471679@qq.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 矿物学, E-mail: ahlul@pku.edu.cn。

判别应建立怎样的标志是目前研究的难点(Zhang *et al.*, 2015)。不同的成岩成矿作用过程会呈现特定的矿物演化形式和元素组合,矿物演化过程中的元素组成记录了岩浆分异与水岩相互作用的关键信息,对反演成矿作用机制及找矿勘查具有重要意义(赵振华等, 2019)。在全岩地球化学判定指标失效的前提下,建立相应的矿物学判别指标,对成矿元素迁移富集机制及区域成矿规律研究都具有重要意义。

金红石不仅是岩浆岩和变质岩中常见的副矿物,同时也大量形成于热液蚀变过程中,是一种特征指示矿物(肖益林等, 2011; 周红英等, 2013)。因具有相对较高的封闭温度和满足 U-Pb 定年的 U 含量(Li *et al.*, 2011; Meinhold, 2011),可作为定年矿物(Zack *et al.*, 2013)。金红石也是高场强元素(如 Nb、Ta、Ti)的主要寄主矿物,其中 Nb、Ta、W 的含量变化情况能够反映金红石的源区,溶体成分、压力和温度对金红石溶解度的影响,金红石的成因类型与

各元素含量之间的关系等(Dickenson and Hess, 1986; Kalfoun *et al.*, 2002; Zack *et al.*, 2002; Spandler *et al.*, 2003; Bian *et al.*, 2009; Schmidt *et al.*, 2009; Triebold *et al.*, 2012; Cruz-Urib *et al.*, 2014; 陈辉等, 2018)。

本文选取南岭地区千里山花岗岩中的特征副矿物金红石为研究对象,利用电子探针微分析(EPMA)和 X 射线微区衍射分析(XRD)等方法对金红石的化学成分标型特征进行了研究,欲建立金红石示踪岩浆热液演化与钨锡成矿过程指标,探讨金红石在示踪花岗岩成岩成矿过程和评价花岗岩成矿能力方面的指示意义。

1 区域地质特征概况

1.1 区域地质特征概述

湘南地区位于南岭构造带中段北部,地处扬子板块和华夏板块交汇处。南岭构造带发育于强烈

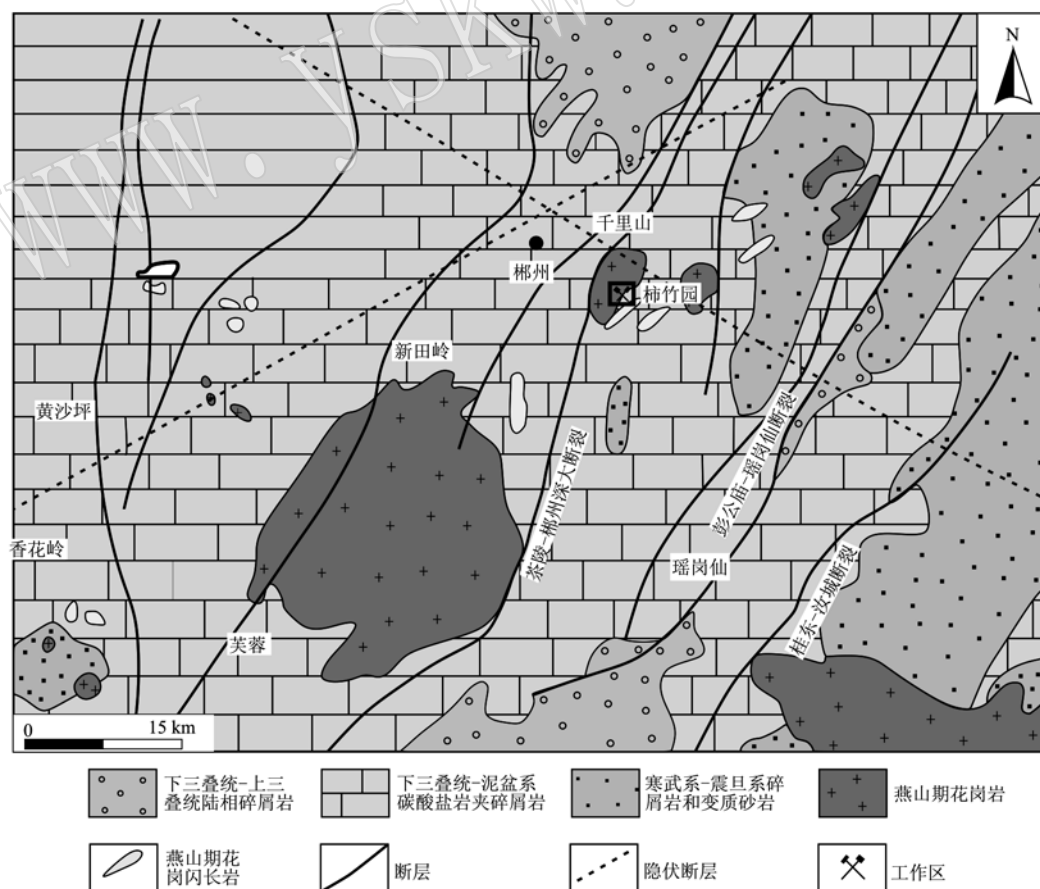


图1 湘南地区区域地质简图[据 Peng 等(2016)修改]

Fig. 1 Regional geological map of southern Hunan (modified after Peng *et al.*, 2016)

褶皱变质基底之上,自中元古-新元古代扬子和华夏板块碰撞拼贴以来,遭受了与早古生代加里东造山、晚古生-早中生代印支期造山和晚中生代燕山期造山与伸展、挤压等有关的多期次陆内构造-岩浆和沉积事件改造(柏道远等, 2005, 2006, 2007)。构造带中段的湘南地区由西到东的断裂主要包括茶陵-郴州深大断裂、彭公庙-瑶岗仙断裂和桂东-汝城断裂(刘义茂等, 1998; 舒良树, 2006)(图1)。千里山岩体所在的湘南地区地层出露较完整,除加里东期造山运动导致志留系缺失外,震旦系到第四系均有出露(万贵龙, 2013),多期次构造-岩浆及沉积作用形成了巨大的裂谷盆地及大量中生代燕山期花岗岩。绝大多数岩浆岩为中、酸性侵入岩,特别是花岗岩大量发育,燕山早期花岗岩包括二长花岗岩、黑云母花岗闪长岩以及碱长花岗岩和正长花岗岩等,晚期花岗岩大多以酸性岩脉形式产出(全立华, 2013)。

作为柿竹园矿区的主要围岩,千里山岩体主要

分布于柿竹园-东坡一带,形态呈倒葫芦状,是区内与钨锡等多金属成矿作用关系最为密切的燕山期岩体(毛景文等, 2007)。在加里东期造山运动导致的褶皱变形和断裂作用下,千里山地区上地壳发生大规模岩浆活动,随后在印支期挤压作用的板块碰撞下导致地壳加厚并开始发育相关花岗岩类,最终在燕山期造山运动下形成大量燕山期花岗岩体,期间的强烈岩浆活动导致钨、锡、铋、铅、锌等金属元素富集与成矿。柿竹园矿区位于千里山岩体东南方与泥盆系灰岩的接触带中,矿床成因类型主要为云英岩-矽卡岩复合型,蚀变类型有钾长石化、黄铁矿化、硅化、绿泥石化等等(毛景文等, 2007)。

1.2 千里山花岗岩体成岩阶段

千里山岩体周边出露地层以泥盆系为主,约占矿区面积3/4,东部出现少量震旦系砂岩,中泥盆统跳马涧组地层与震旦系呈角度不整合且多为断层接触,第四系不甚发育(图2)。千里山花岗岩体属于

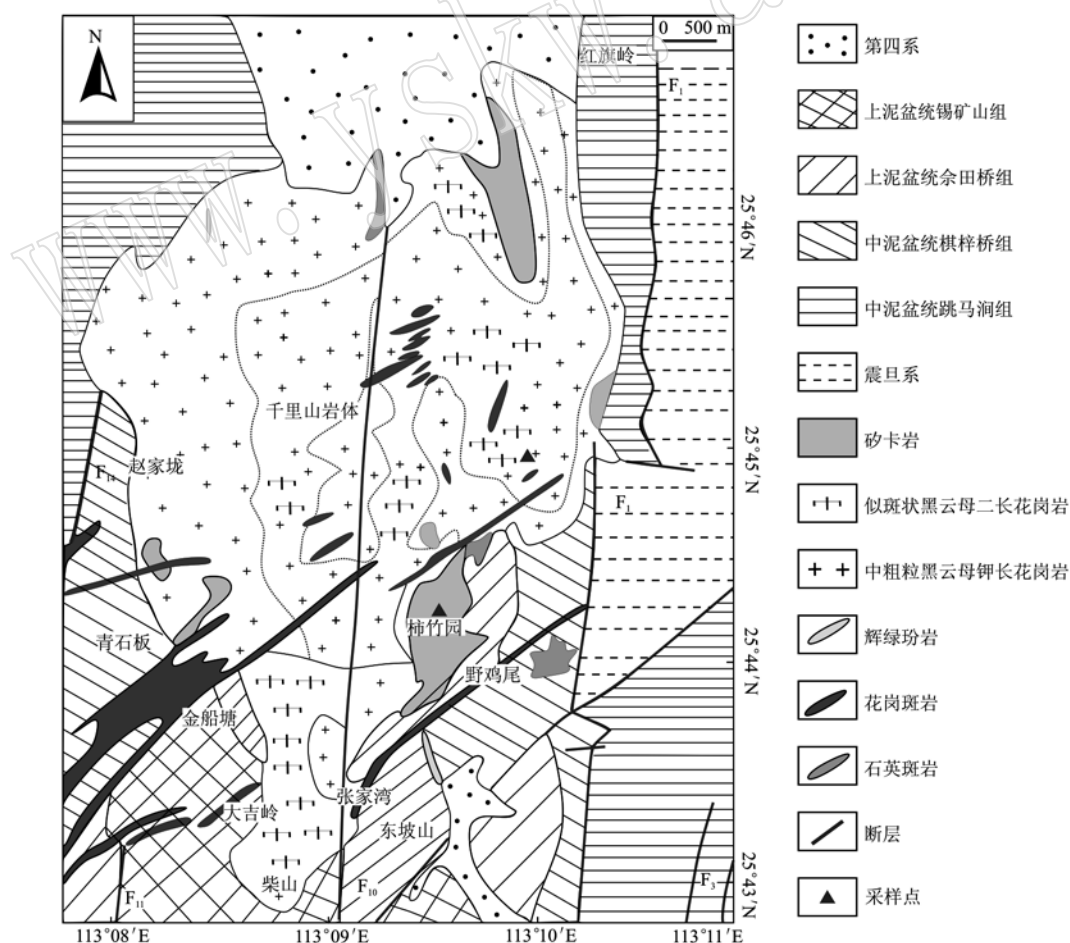


图2 柿竹园矿区地质略图[据刘义茂等(1998)修改]

Fig. 2 The schematic geological map of the Shizhuoyuan orefield (modified after Liu Yimao *et al.*, 1998)

燕山期花岗岩,前人通过研究并结合野外地质考察将其主体相划分为3期(Chen *et al.*, 2016):第1期为似斑状黑云母二长花岗岩,主要出露于千里山地区南部,岩体斑晶以石英、斜长石为主,形成时代约为152 Ma;第2期侵入体为中粗粒黑云母钾长花岗岩,岩体蚀变强烈且出露面积最大,为千里山岩体的主体部分,并伴有明显的钨锡多金属矿化,是柿竹园矿床的成矿母岩,岩体斑晶以石英、钾长石为主,形成时代约为137 Ma;第3期发育的瘤状和枝状花岗岩脉穿切交代前两期岩体,形成时代约为131 Ma。前两期与钨多金属矿化有关,副矿物基本相同,属于同一源岩在岩浆分异作用期间先后连续侵位造成多期次矿化,岩浆分异程度逐渐增强。第3期花岗岩脉的形成主要与铅锌矿化有关,同时形成过程中流体活动性增强(全立华, 2013)。

1.3 千里山花岗岩体地球化学特征

千里山岩体具有富硅和不相容元素、贫镁钙、过铝质、强Eu亏损等特征,岩浆源于地壳物质重熔,成因类型上属陆壳改造型花岗岩,全岩Nd同位素及锆石Hf同位素表明其成岩物质来源为中元古宙变质沉积岩等地壳物质的部分熔融,通过地球化学指标判定其形成可能受古太平洋板块向亚洲大陆东缘俯冲影响,导致茶陵-临武断裂活化,从而使基底地壳物质部分熔融后最终形成初始岩浆(毛景文等, 1995; 沈渭洲等, 1995; 全立华, 2013)。千里山花岗岩中W、Sn、Mo、Bi、Cu、Zn等元素的含量均高于地壳丰度,其中花岗岩中W含量高达 $248 \times 10^{-6} \sim 546 \times 10^{-6}$,围岩地层中W含量也远高于地壳丰度(成永生等, 2013)。岩体和地层的高钨含量为钨矿床的成矿过程提供了大量成矿物质,表明其具有较好的成矿潜力,为钨锡多金属成矿提供了有利条件(沈渭洲等, 1995; 成永生等, 2013)。

2 金红石产出特征

千里山岩体黑云母花岗岩样品采自柿竹园矿区及围岩中蚀变矿化程度不同的岩体。通过偏光显微镜及背散射图像观察发现,黑云母花岗岩中金红石主要有3种产出形式。第1种金红石存在于千里山岩体较新鲜黑云母花岗岩中,颜色为黑色,主要呈针状、网状析出在黑云母的解理和裂隙上(图3a、3b),粒度较细并且分布均匀,除黑云母外,可见有较多它形磷灰石、少量磁铁矿与其共生,形成黑云母-金红

石-磷灰石矿物组合。第2和第3种金红石均存在于蚀变程度高的黑云母花岗岩中,其中产出第2种金红石的黑云母花岗岩蚀变矿化程度相对较低。第2种金红石主要呈钛铁矿假晶产出,为粒度较粗、呈筛状或港湾状的单晶(图3c、3d),多具黑边且可见流体侵蚀印迹,主要受含铁高的热液流体侵蚀交代(蔡剑辉等, 2008),金红石同样分布在黑云母附近,黑云母大量蚀变形成绿泥石并与钛铁矿共生,形成金红石-钛铁矿-绿泥石组合。第3种金红石存在于蚀变矿化程度最高的黑云母花岗岩中,黑色,呈半自形-自形短柱状与条带状,主要呈集合体产出,粒度不等,在黑云母蚀变形成的绿泥石中大量富集,并且与磷灰石、锆石、赤铁矿等矿物共生(图3e、3f),在显微镜下形态及颜色与赤铁矿相似导致易混淆,但能根据背散射图像上灰度程度分辨,金红石相对赤铁矿灰度更深。岩体中这3种金红石随蚀变程度加深,颗粒逐渐变大,形态特征更加明显(图3a、3c、3e)。

镜下观察发现,无论是在蚀变还是较新鲜的黑云母花岗岩中,金红石大多都和磷灰石一同分布在黑云母附近及其裂隙中。前人研究发现金红石在富含 Cl^- 和 F^- 的溶液里溶解度非常高,在富 F^- 溶液中甚至可以高达0.17%~4.57%(Rapp *et al.*, 2010),所以流体中富集F就会富集Ti。具高F含量的磷灰石从流体中结晶沉淀使流体中F含量减少,从而使Ti的溶解度下降,导致金红石沉淀结晶,这可以解释千里山岩体中大量的磷灰石和金红石共生的现象。同时,黑云母容易在流体作用下发生绿泥石化,热液蚀变过程中黑云母中的Ti可从晶格析出生成金红石(王汝成等, 2008)。前人研究表明,当蚀变程度低时,黑云母等富含Ti的矿物能够释放Ti元素从而促进金红石形成,蚀变过程中黑云母花岗岩中的金红石和钛铁矿丰度逐渐升高,导致金红石在硅酸盐条件中由钛铁矿反应生成(肖益林等, 2011),出现第2种的钛铁矿假晶型金红石。通过对黑云母花岗岩的镜下观察发现,金红石的原生矿物主要为黑云母和钛铁矿,它们经过热液蚀变作用形成了不同类型的金红石。

总结形态特征来看,金红石在黑云母花岗岩中大致以3种类型产出:第1种是形成于黑云母裂隙及边缘的它形金红石;第2种为颗粒较大的钛铁矿假晶金红石;第3种是呈集合体产出且粒度不等的条带状金红石。

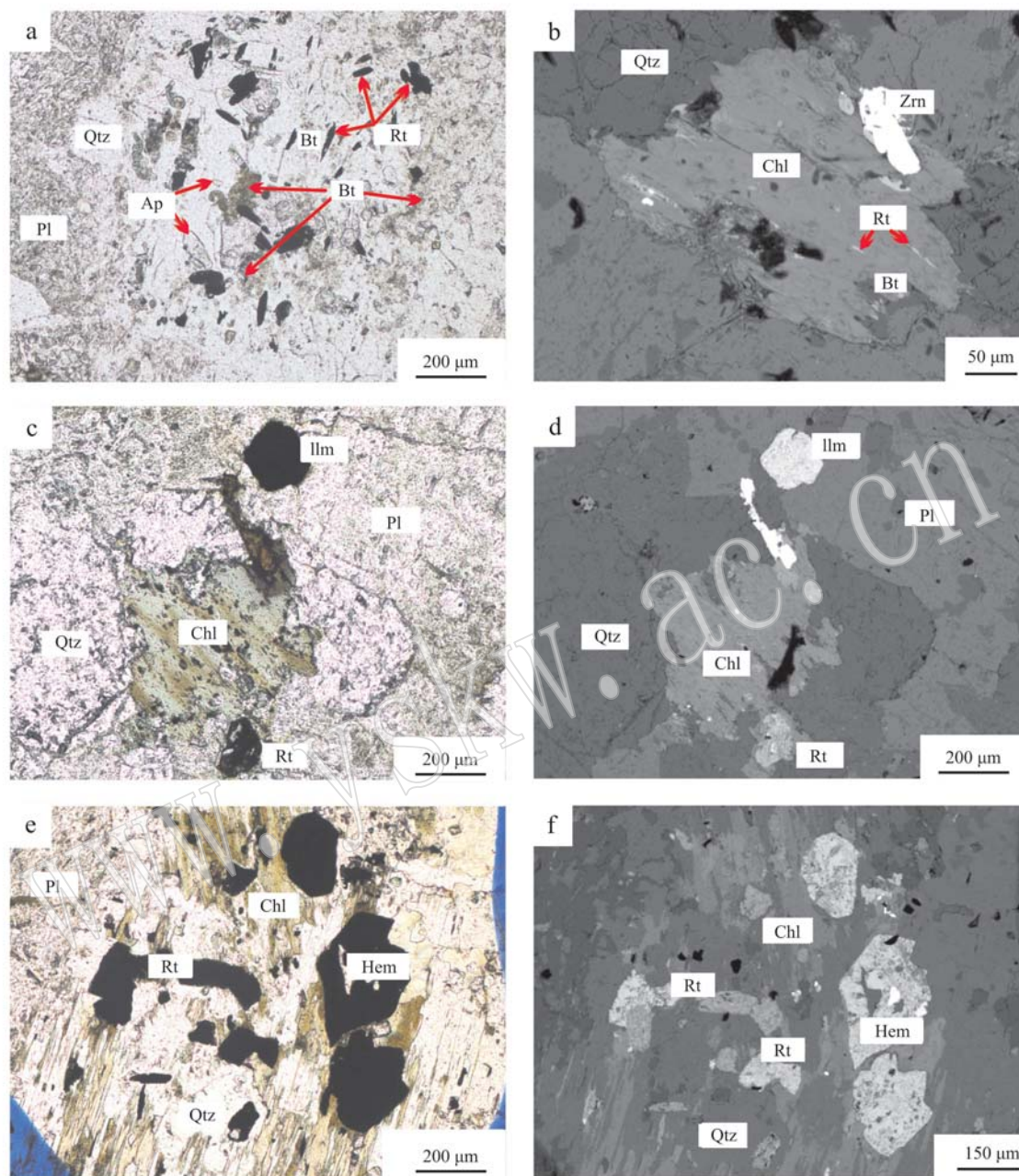


图3 不同类型金红石形态及典型矿物

Fig. 3 Rutiles of different types and typical minerals

a—较新鲜黑云母花岗岩中他形金红石(单偏光); b—较新鲜黑云母花岗岩中他形金红石(背散射); c—蚀变黑云母花岗岩中块状金红石(单偏光); d—蚀变黑云母花岗岩中块状金红石(背散射); e—蚀变黑云母花岗岩中金红石以集合体产出(单偏光); f—蚀变黑云母花岗岩中金红石以集合体产出(背散射); Rt—金红石; Bt—黑云母; Qtz—石英; Mag—磁铁矿; Ap—磷灰石; Chl—绿泥石; Hem—赤铁矿; Zrn—锆石; Ilm—钛铁矿

a—anhedral shaped rutile from fresher biotite granite (plainlight); b—anhedral rutile from fresher biotite granite (BSE); c—massive rutile in altered biotite granite (plainlight); d—massive rutile in altered biotite granite (BSE); e—aggregated rutile in altered biotite granite (plainlight); f—aggregated rutile in altered biotite granite (BSE); Rt—rutile; Bt—biotite; Qtz—quartz; Mag—magnetite; Ap—apatite; Chl—chlorite; Hem—hematite; Zrn—zircon; Ilm—ilmenite

3 金红石晶体结构特征

由于研究对象金红石颗粒普遍较为细小,在结构测试中,从蚀变程度不同的黑云母花岗岩中选取颗粒相对较大的金红石进行 X 射线微区衍射分析(XRD)。实验在中南大学地球科学与信息物理学院 RigakuRapid IIR 微区衍射仪上完成,X 射线发生器电压设定为 40 kV,电流为 250 mA,X 射线准直管直径为 0.03 mm,样品的衍射效应记录在二维圆柱形 IP 成像板上,曝光时间为 6 h。

标准的金红石晶胞参数为 $a = 4.593\ 30\ \text{\AA}$ 、 $c = 2.959\ 20\ \text{\AA}$ 。本文金红石指标化采用标准数据(PDF No. 21-1276)进行计算,其中较新鲜黑云母花岗岩中金红石颗粒细小,有效测试点 2 个,蚀变黑云母花岗岩中有效测试点 4 个(表 1),得到较新鲜黑云母花岗岩中金红石晶胞参数平均值为 $a = 4.586\ 53\ \text{\AA}$ 、 $c = 2.958\ 26\ \text{\AA}$ 、 $V = 62.23\ \text{\AA}^3$,蚀变黑云

母花岗岩中金红石晶胞参数平均值为 $a = 4.594\ 54\ \text{\AA}$ 、 $c = 2.964\ 36\ \text{\AA}$ 、 $V = 62.57\ \text{\AA}^3$ 。分析数据显示蚀变过程中金红石晶胞参数呈增大趋势。

表 1 千里山岩体金红石晶胞参数表
Table 1 Cell parameters of rutile in Qianlishan granite

岩性	点号	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
较新鲜黑云母花岗岩	5-4-1	4.582 16	2.956 00	62.06
	5-8-2	4.590 90	2.960 51	62.40
蚀变黑云母花岗岩	17-2-2	4.594 36	2.967 64	62.64
	17-5-1	4.588 71	2.970 16	62.54
	17-5-2	4.595 87	2.963 46	62.59
	17-0-1	4.598 93	2.956 17	62.52

XRD 分析结果表明,测试的 TiO_2 为金红石颗粒(图 4)。由于金红石中的 Ti 易被 Fe、W、Si、Ta、Al、Nb 等元素通过类质同像方式替换进入金红石晶格(Rabbia *et al.*, 2009),导致金红石晶胞参数值略微增大。

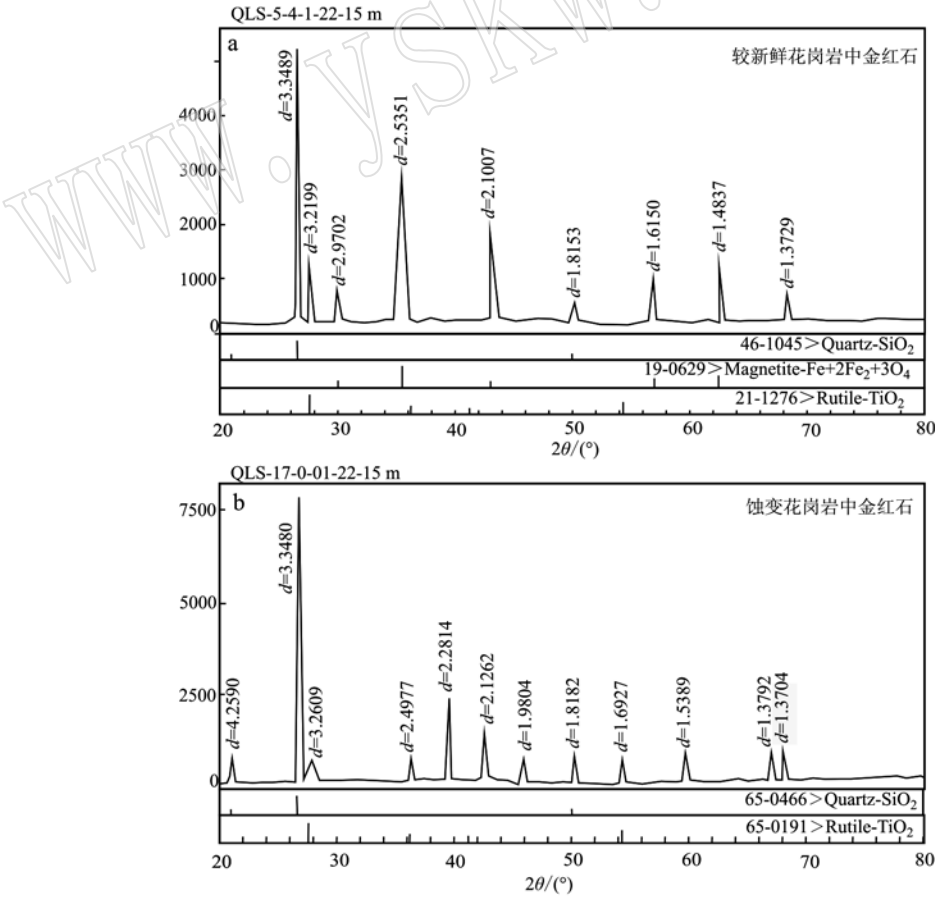


图 4 金红石的 X 射线微区衍射谱图
Fig. 4 X-ray micro-diffraction pattern of rutile

4 金红石的化学成分特征与找矿意义

通过电子探针微分析(EPMA)对千里山岩体蚀变程度不同的黑云母花岗岩中选取的5个金红石样品进行了化学成分测试,有效测试点共计64个,其中较新鲜黑云母花岗岩中金红石测试点为31个,蚀

变黑云母花岗岩中金红石测试点为33个。实验在中南大学地球科学与信息物理学院电子探针实验室完成,仪器的型号是EPMA-1720型,加速电压为15.0 kV,电流20 nA,束斑直径为5 μm 。测试元素主要为Si、W、Ti、Mg、Mn、Nb、Fe、V、Ca、Ta,采用ZAF4校正。电子探针分析结果见表2。

从表中可以看出,千里山岩体中较新鲜黑云母

表2 金红石电子探针成分分析结果

$w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses of rutile

岩性	点号	TiO ₂	SiO ₂	FeO	WO ₃	MgO	MnO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	Total	晶体化学式
较新鲜黑云母花岗岩	1	99.13	0.29	0.70	0.96	0.01	—	0.41	—	0.47	101.97	(Ti _{0.981} Si _{0.004} Fe _{0.008} Nb _{0.002} W _{0.003}) _{1.020} O ₂
	2	97.81	0.20	1.11	0.26	—	—	1.33	0.12	0.07	100.91	(Ti _{0.979} Si _{0.003} Fe _{0.012} Nb _{0.008} W _{0.001}) _{1.009} O ₂
	3	97.41	0.21	2.17	0.04	—	0.00	0.78	0.22	0.08	100.91	(Ti _{0.977} Si _{0.003} Fe _{0.024} Nb _{0.005}) _{1.009} O ₂
	4	97.22	0.47	0.92	0.03	—	0.03	0.96	0.16	0.10	99.90	(Ti _{0.979} Si _{0.006} Fe _{0.010} Nb _{0.006}) _{0.999} O ₂
	5	97.13	0.28	2.29	—	0.01	0.05	1.03	0.41	0.24	101.44	(Ti _{0.972} Si _{0.004} Fe _{0.025} Nb _{0.006} Ca _{0.003}) _{1.014} O ₂
	6	97.11	0.52	1.40	—	0.01	0.04	0.88	0.05	0.41	100.43	(Ti _{0.975} Si _{0.007} Fe _{0.016} Nb _{0.005} Ca _{0.006}) _{1.004} O ₂
	7	97.07	0.72	1.06	0.00	0.02	0.01	0.90	0.18	0.11	100.06	(Ti _{0.976} Si _{0.010} Fe _{0.012} Nb _{0.005} Ca _{0.002}) _{1.001} O ₂
	8	96.32	0.57	0.41	—	—	0.01	0.78	—	0.07	98.16	(Ti _{0.973} Si _{0.008} Fe _{0.005} Nb _{0.005}) _{0.982} O ₂
	9	96.12	0.07	4.95	0.11	0.01	0.03	0.27	—	0.15	101.71	(Ti _{0.967} Si _{0.001} Fe _{0.055} Nb _{0.002} Ca _{0.002}) _{1.017} O ₂
	10	95.68	0.22	0.99	0.02	0.01	0.11	0.54	0.09	0.34	98.00	(Ti _{0.983} Si _{0.003} Fe _{0.011} Nb _{0.003} Ca _{0.005}) _{0.979} O ₂
	11	95.56	0.52	0.56	0.01	0.07	—	1.62	0.06	0.14	98.52	(Ti _{0.975} Si _{0.007} Fe _{0.006} Nb _{0.010} Ca _{0.002}) _{0.985} O ₂
	12	95.46	2.08	1.07	0.01	0.26	0.01	0.69	0.04	0.08	99.70	(Ti _{0.958} Si _{0.028} Fe _{0.012} Nb _{0.004}) _{0.997} O ₂
	13	95.24	0.68	2.07	0.01	0.05	—	1.11	0.10	0.28	99.55	(Ti _{0.968} Si _{0.009} Fe _{0.023} Nb _{0.007} Ca _{0.004}) _{0.995} O ₂
	14	95.17	0.66	2.87	0.04	—	—	1.26	0.28	0.30	100.58	(Ti _{0.962} Si _{0.009} Fe _{0.032} Nb _{0.008} Ca _{0.004}) _{1.006} O ₂
	15	94.59	0.55	2.00	0.07	0.01	0.09	1.05	0.17	0.06	98.59	(Ti _{0.971} Si _{0.007} Fe _{0.023} Nb _{0.006}) _{0.986} O ₂
	16	94.49	1.46	1.24	0.21	0.02	0.00	0.97	0.06	0.35	98.79	(Ti _{0.962} Si _{0.020} Fe _{0.014} Nb _{0.006} Ca _{0.005}) _{0.988} O ₂
	17	94.21	0.57	2.67	0.06	0.00	0.16	2.64	0.20	0.05	100.56	(Ti _{0.955} Si _{0.008} Fe _{0.030} Nb _{0.016}) _{1.006} O ₂
	18	93.89	1.56	2.62	0.42	0.01	0.02	1.29	—	0.19	100.00	(Ti _{0.951} Si _{0.021} Fe _{0.029} Nb _{0.008} Ca _{0.003}) _{1.000} O ₂
	19	93.88	0.13	6.96	0.06	0.01	0.09	0.61	0.18	0.04	101.95	(Ti _{0.952} Si _{0.002} Fe _{0.078} Nb _{0.004}) _{1.019} O ₂
	20	93.30	0.51	5.00	0.11	0.01	0.03	1.63	0.17	0.06	100.81	(Ti _{0.950} Si _{0.007} Fe _{0.057} Nb _{0.010}) _{1.008} O ₂
	21	93.25	0.21	3.15	0.01	0.00	0.02	1.59	0.30	0.08	98.61	(Ti _{0.964} Si _{0.003} Fe _{0.036} Nb _{0.010} Ca _{0.001}) _{0.986} O ₂
	22	92.85	1.55	2.58	0.59	0.01	—	1.33	0.08	0.20	99.18	(Ti _{0.949} Si _{0.021} Fe _{0.029} Nb _{0.008} W _{0.002} Ca _{0.003}) _{0.992} O ₂
	23	92.56	1.09	2.64	0.76	0.03	0.11	2.82	0.13	0.15	100.28	(Ti _{0.942} Si _{0.015} Fe _{0.030} Nb _{0.017} W _{0.003} Ca _{0.002}) _{1.003} O ₂
	24	92.52	0.03	2.96	0.56	0.01	0.01	4.31	0.31	0.13	100.84	(Ti _{0.944} Fe _{0.034} Nb _{0.026} W _{0.002} Ca _{0.002}) _{1.008} O ₂
	25	92.43	1.77	2.23	0.10	0.03	0.02	1.37	—	0.21	98.15	(Ti _{0.950} Si _{0.024} Fe _{0.025} Nb _{0.008} Ca _{0.003}) _{0.981} O ₂
	26	92.16	0.40	8.14	0.18	—	0.07	0.29	0.18	0.08	101.49	(Ti _{0.943} Si _{0.005} Fe _{0.093} Nb _{0.002} W _{0.001}) _{1.015} O ₂
	27	92.02	0.48	6.29	0.14	—	0.07	1.06	0.25	0.09	100.40	(Ti _{0.946} Si _{0.007} Fe _{0.072} Nb _{0.007} Ca _{0.001}) _{1.004} O ₂
	28	90.13	0.18	8.47	0.01	—	0.07	1.94	0.51	0.05	101.37	(Ti _{0.931} Si _{0.002} Fe _{0.097} Nb _{0.012} Ca _{0.001}) _{1.014} O ₂
	29	88.51	2.63	1.62	0.05	0.05	—	6.49	0.80	0.10	100.25	(Ti _{0.900} Si _{0.036} Fe _{0.018} Nb _{0.040}) _{1.002} O ₂
	30	83.44	0.11	11.67	—	—	1.08	0.86	—	0.84	98.00	(Ti _{0.908} Si _{0.002} Fe _{0.141} Nb _{0.006} Ca _{0.013}) _{0.980} O ₂
	31	71.58	1.47	24.39	—	0.05	0.30	0.64	—	0.09	98.52	(Ti _{0.815} Si _{0.022} Fe _{0.309} Nb _{0.004} Ca _{0.002}) _{0.985} O ₂
平均		93.59	0.66	3.69	0.16	0.02	0.23	1.60	0.17	0.19		
蚀变黑云母花岗岩	1	91.58	0.78	4.47	1.34	0.01	0.04	2.68	0.36	0.10	101.36	(Ti _{0.934} Si _{0.011} Fe _{0.051} Nb _{0.016} W _{0.005} Ca _{0.001}) _{1.014} O ₂
	2	91.50	0.39	3.04	0.43	0.01	—	4.99	0.39	0.10	100.84	(Ti _{0.934} Si _{0.005} Fe _{0.034} Nb _{0.031} W _{0.002} Ca _{0.001}) _{1.008} O ₂
	3	91.29	1.38	2.29	0.89	0.06	—	2.92	0.18	0.24	99.23	(Ti _{0.938} Si _{0.019} Fe _{0.026} Nb _{0.018} W _{0.003} Ca _{0.003}) _{0.992} O ₂
	4	90.94	0.79	3.09	1.42	0.01	0.07	4.26	0.09	0.33	100.99	(Ti _{0.928} Si _{0.011} Fe _{0.035} Nb _{0.026} W _{0.005} Ca _{0.005}) _{1.009} O ₂
	5	90.82	0.90	2.66	1.02	0.01	0.01	4.14	0.35	0.45	100.34	(Ti _{0.930} Si _{0.012} Fe _{0.030} Nb _{0.025} W _{0.004} Ca _{0.007}) _{1.003} O ₂
	6	90.53	1.20	3.06	1.78	0.00	0.01	3.26	0.44	0.23	100.51	(Ti _{0.928} Si _{0.016} Fe _{0.035} Nb _{0.020} W _{0.006} Ca _{0.003}) _{1.005} O ₂
	7	89.62	0.09	3.87	1.91	—	0.01	5.91	0.37	0.04	101.82	(Ti _{0.919} Si _{0.001} Fe _{0.044} Nb _{0.036} W _{0.007} Ca _{0.001}) _{1.018} O ₂
	8	89.21	0.18	3.74	0.84	0.01	0.04	6.32	0.57	0.05	100.96	(Ti _{0.919} Si _{0.003} Fe _{0.043} Nb _{0.039} W _{0.003} Ca _{0.001}) _{1.009} O ₂
	9	88.51	3.41	1.67	0.05	0.04	—	5.35	0.39	0.34	99.77	(Ti _{0.899} Si _{0.046} Fe _{0.019} Nb _{0.033} Ca _{0.005}) _{0.998} O ₂

续表 2
Continued Table 2

岩性	点号	TiO ₂	SiO ₂	FeO	WO ₃	MgO	MnO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	Total	晶体化学式
蚀变黑云母花岗岩	10	88.06	0.20	4.00	1.21	0.01	0.05	6.72	0.51	0.07	100.83	(Ti _{0.912} Si _{0.003} Fe _{0.046} Nb _{0.042} W _{0.004} Ca _{0.001}) _{1.008} O ₂
	11	87.85	0.19	3.86	1.12	—	0.01	5.30	0.88	0.10	99.30	(Ti _{0.922} Si _{0.003} Fe _{0.045} Nb _{0.033} W _{0.004} Ca _{0.001}) _{0.993} O ₂
	12	87.68	1.65	2.86	1.33	0.03	0.01	4.34	0.27	0.91	99.09	(Ti _{0.911} Si _{0.023} Fe _{0.033} Nb _{0.027} W _{0.005} Ca _{0.013}) _{0.991} O ₂
	13	87.30	1.61	3.24	1.61	0.02	0.01	5.52	0.48	0.40	100.20	(Ti _{0.902} Si _{0.022} Fe _{0.037} Nb _{0.034} W _{0.006} Ca _{0.006}) _{1.002} O ₂
	14	87.07	0.97	4.67	0.50	0.01	0.02	6.59	0.29	0.15	100.28	(Ti _{0.903} Si _{0.013} Fe _{0.054} Nb _{0.041} W _{0.002} Ca _{0.002}) _{1.003} O ₂
	15	86.85	0.70	10.78	0.26	0.02	0.03	0.89	0.26	0.19	99.96	(Ti _{0.916} Si _{0.010} Fe _{0.126} Nb _{0.006} W _{0.001} Ca _{0.003}) _{0.999} O ₂
	16	86.33	0.89	5.01	2.18	0.00	0.05	5.83	0.81	0.15	101.24	(Ti _{0.896} Si _{0.012} Fe _{0.058} Nb _{0.036} W _{0.008} Ca _{0.002}) _{1.012} O ₂
	17	86.16	2.58	3.67	0.64	0.04	—	5.92	0.32	0.19	99.51	(Ti _{0.891} Si _{0.035} Fe _{0.042} Nb _{0.017} W _{0.002} Ca _{0.003}) _{0.995} O ₂
	18	84.25	0.21	5.43	0.56	—	0.05	9.62	0.58	0.06	100.74	(Ti _{0.883} Si _{0.003} Fe _{0.063} Nb _{0.061} W _{0.002} Ca _{0.001}) _{1.007} O ₂
	19	84.02	0.98	7.66	0.55	0.04	0.04	6.34	0.56	0.14	100.32	(Ti _{0.884} Si _{0.016} Fe _{0.090} Nb _{0.040} W _{0.002} Ca _{0.002}) _{1.003} O ₂
	20	83.65	0.84	5.81	1.72	—	0.03	8.49	0.87	0.15	101.55	(Ti _{0.873} Si _{0.012} Fe _{0.067} Nb _{0.053} W _{0.006} Ca _{0.002}) _{1.015} O ₂
	21	82.32	1.22	6.97	1.81	0.05	0.03	6.34	0.85	0.09	99.68	(Ti _{0.875} Si _{0.017} Fe _{0.082} Nb _{0.041} W _{0.007} Ca _{0.001}) _{0.997} O ₂
	22	82.28	3.34	7.72	0.50	0.14	0.06	3.61	0.29	0.12	98.05	(Ti _{0.872} Si _{0.047} Fe _{0.091} Nb _{0.023} W _{0.002} Ca _{0.002}) _{0.981} O ₂
	23	82.24	0.61	8.07	1.14	0.01	0.02	4.73	0.84	0.32	97.99	(Ti _{0.897} Si _{0.009} Fe _{0.091} Nb _{0.037} W _{0.004} Ca _{0.005}) _{0.980} O ₂
	24	80.63	0.22	5.60	0.71	0.01	0.20	12.52	1.54	0.09	101.52	(Ti _{0.851} Si _{0.003} Fe _{0.066} Nb _{0.079} W _{0.003} Ca _{0.001}) _{1.015} O ₂
	25	79.86	0.07	6.08	0.89	0.01	0.02	10.70	1.52	0.04	99.18	(Ti _{0.863} Si _{0.001} Fe _{0.073} Nb _{0.068} W _{0.003} Ca _{0.001}) _{0.992} O ₂
	26	79.24	1.49	7.81	0.33	0.05	0.07	8.24	0.65	0.15	98.01	(Ti _{0.858} Si _{0.021} Fe _{0.094} Nb _{0.054} W _{0.001} Ca _{0.002}) _{0.980} O ₂
	27	70.99	3.01	21.82	0.17	0.15	0.06	1.79	0.10	0.13	98.21	(Ti _{0.799} Si _{0.045} Fe _{0.273} Nb _{0.012} W _{0.001} Ca _{0.002}) _{0.982} O ₂
	28	96.14	0.06	1.48	2.14	0.02	—	1.00	0.12	0.49	101.45	(Ti _{0.968} Si _{0.001} Fe _{0.017} Nb _{0.006} W _{0.007} Ca _{0.007}) _{1.014} O ₂
	29	95.99	0.51	3.14	0.06	0.00	—	1.10	0.14	0.30	101.24	(Ti _{0.964} Si _{0.007} Fe _{0.035} Nb _{0.007} Ca _{0.004}) _{1.012} O ₂
	30	93.87	0.12	2.06	0.94	0.01	0.02	1.68	0.04	0.15	98.90	(Ti _{0.967} Si _{0.002} Fe _{0.024} Nb _{0.010} W _{0.003} Ca _{0.002}) _{0.989} O ₂
	31	93.41	1.00	2.48	0.80	0.04	0.04	3.19	0.23	0.14	101.32	(Ti _{0.942} Si _{0.013} Fe _{0.028} Nb _{0.019} W _{0.003} Ca _{0.002}) _{1.013} O ₂
	32	92.77	1.30	2.02	1.18	0.01	0.07	2.07	0.22	0.21	99.84	(Ti _{0.946} Si _{0.018} Fe _{0.023} Nb _{0.013} W _{0.004} Ca _{0.003}) _{0.998} O ₂
	33	92.60	0.07	2.91	1.43	0.03	—	1.87	0.05	0.07	99.03	(Ti _{0.959} Si _{0.001} Fe _{0.033} Nb _{0.012} W _{0.005} Ca _{0.001}) _{0.990} O ₂
	平均	87.57	1.01	4.84	1.01	0.03	0.03	4.88	0.47	0.20		

注：— 代表低于检测限；金红石晶体化学式计算皆以 O₂ 为 1 摩尔数计算。

花岗岩里金红石的 TiO₂ 含量为 71.58% ~ 99.13% (平均 93.59%), FeO 的含量为 0.41% ~ 24.39% (平均 3.69%), SiO₂ 含量为 0.03% ~ 2.63% (平均 0.66%), WO₃ 含量为 0 ~ 0.96% (平均 0.16%), Nb₂O₅ 含量为 0.27% ~ 6.49% (平均 1.60%), Ta₂O₅ 为 0 ~ 0.80% (平均 0.17%), CaO 的含量为 0.04% ~ 0.84% (平均 0.19%)。蚀变黑云母花岗岩里金红石的 TiO₂ 含量为 70.99% ~ 96.14% (平均 87.57%); SiO₂ 含量为 0.06% ~ 3.41% (平均 1.01%); FeO 含量为 1.48% ~ 21.82% (平均 4.84%); WO₃ 含量为 0.05% ~ 2.18% (平均 1.01%); Nb₂O₅ 含量为 0.89% ~ 12.52% (平均 4.88%); Ta₂O₅ 含量为 0.04% ~ 1.54% (平均 0.47%); CaO 含量为 0.04% ~ 0.91% (平均 0.20%)。除此之外, 千里山花岗岩中金红石的 MgO、MnO、V 的含量总体偏低。

对千里山岩体中蚀变程度不同的黑云母花岗岩中金红石化学成分进行的系统研究分析可得, 金红石主要成分为 TiO₂、Nb₂O₅、FeO 的含量相对较高,

SiO₂、CaO、WO₃、Ta₂O₅ 的含量相对较低, MgO、MnO、V 含量总体偏低。Ti、Fe、Nb、Ta 元素含量变化范围较大, 其中以 Fe 变化最为显著, Si、Ca 元素变化范围较小, 随蚀变程度加深过程中元素含量变化范围逐渐增大, 推测由于热液流体作用加强导致。

金红石中微量元素 (如 Nb、Ta、Zr、Sn、Mo、Sb、Cr、V、W 等) 的变化特征对岩体成岩成矿过程有特别重要的指示意义 (肖益林等, 2011)。根据前人研究可知, 金红石里的 Ti 易被 Fe、W、Si、Ta、Al、Nb 等元素替换 (Scott, 2005), 影响金红石中微量元素替换的因素包括元素原子半径的大小、原子价态以及晶体场等 (Scott, 2005)。从千里山岩体黑云母花岗岩中的金红石化学成分可以看出, TiO₂ 和 FeO、Nb₂O₅、Ta₂O₅ 显示出明显的负相关关系 (图 5a ~ 5c), 表明 Fe、Nb、Ta 三种元素可以替换金红石中的 Ti 元素。此外, 金红石中 TiO₂ 与 SiO₂ + FeO、WO₃ + Nb₂O₅ + Ta₂O₅ 也呈现出了明显的负相关关系 (图 5d ~ 5e), 这也暗示除了元素 Fe、Nb、Ta 外, Si 与 W 也能替代金红石中的 Ti 与其发生替换。根据实验数

据可知,千里山岩体中较新鲜黑云母花岗岩金红石中 FeO (平均 3.70%)、 Nb_2O_5 (平均 1.60%) 平均含量相对高于 SiO_2 (平均 0.65%)、 WO_3 (平均 0.17%) 平均含量,蚀变黑云母花岗岩金红石中 FeO (平均 4.84%)、 Nb_2O_5 (平均 4.88%) 平均含量同样高于 SiO_2 (平均 1.01%)、 WO_3 (平均 1.01%) 平均含量,表明金红石晶胞参数变化主要受 Fe 、 Nb 元素替换影响。根据元素相应配位数从类质同像的角度来看, Ti^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 有效离子半径分别为 0.061、0.078、0.074 和 0.069 nm (Shannon, 1976),而离子半径随着压力的增大会变小,故在蚀变过程中压力增大导致 Fe 、 Nb 、 Ta 和 Ti 离子半径不断接近,结合 TiO_2 和 FeO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 含量的负相关性,暗示金红石中 Si 元素与 Fe 、 Nb 、 Ta 元素的替换在蚀变过程中导致晶胞参数逐渐变大,而金红石中 Si 、 W 元素与

Ti 元素替换程度相对较低。

金红石成因类型丰富,根据产状以及岩体形成的地质作用来看,金红石的成因类型主要划分为岩浆热液型成因、变质型成因和沉积型成因(蔡剑辉, 2008)。热液型成因主要有两种:一种是由高钛热液渗透断裂带冷凝结晶而成,主要产于金红石矿床与高钛岩石附近断裂带;另一种是岩石中高钛矿物(如黑云母、钛铁矿)受热液蚀变作用而成,热液成矿流体导致的蚀变过程可形成富钨的金红石,其 Ti 主要来自黑云母的析出(王汝成等, 2008)。千里山岩体中金红石电子探针分析中的铁含量在 0.41% ~ 21.82% 范围,随着蚀变程度的加深,铁含量逐渐增大,金红石呈现变黑变粗的趋势(徐少康等, 2005)。岩体中金红石在前期主要呈单晶细粒形态,均匀分布于黑云母裂隙,在蚀变作用不断增强的过程中以

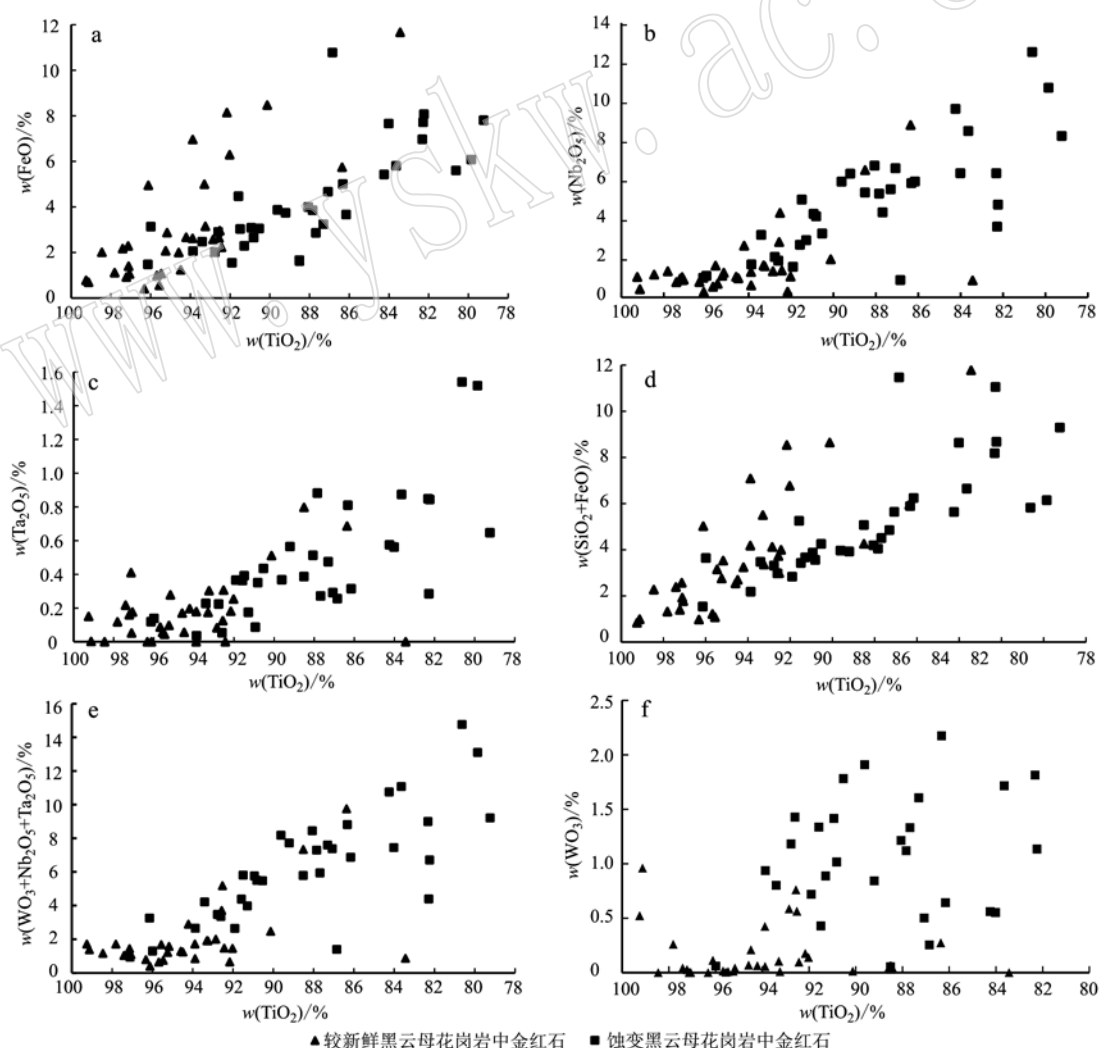


图5 金红石中氧化物与 TiO_2 的关系

Fig.5 Correlation between oxide and TiO_2 in rutiles

集合体产出,呈粗粒且局部富集,也说明蚀变程度越高对金红石的形成越有利。在研究区千里山岩体中,金红石从较新鲜黑云母花岗岩到蚀变黑云母花岗岩呈现的变化与其相似,前期主要形成于黑云母裂隙及边缘的他形金红石,呈细粒均匀分布,此时蚀变程度低,热液蚀变作用下黑云母等富含 Ti 的矿物释放 Ti 元素促进金红石形成;随着蚀变程度加深金红石逐渐呈集合体产出,颗粒较大且局部富集。金红石产出特征以及化学成分特征表明千里山岩体金红石为热液蚀变型。

在千里山黑云母花岗岩中,较新鲜花岗岩里金红石的 TiO_2 含量平均为 93.60%,而在成矿花岗岩里金红石的 TiO_2 含量平均为 87.57%,呈现明显的下降趋势。较新鲜花岗岩里金红石的 WO_3 含量平均为 0.17%,而成矿花岗岩里金红石的 WO_3 含量平均达到了 1.01%,呈现明显的上升趋势。通过对金红石中 WO_3 含量的研究分析(图 5f),发现在千里山区内成岩成矿作用过程中,随着黑云母花岗岩蚀变与成矿作用的加强,从较新鲜花岗岩到蚀变花岗岩中金红石的 WO_3 含量不断增加,在成矿花岗岩中最高达到 2.18%,暗示含钨高的金红石能够指示钨矿的富集。千里山地区钨矿富集的整个过程中,在良好的热源、水源、矿源条件下,围岩地层与岩体中的优质钨矿源首先经历了热液成矿流体的萃取,此时成矿流体作为成矿物质的载体对钨进行了搬运富集,高 Ti 矿物在成矿流体作用下发生热液蚀变作用形成金红石,并且随着岩体不断蚀变矿化,钨元素在岩体中不断富集同时大量进入金红石中,表明含钨高的金红石能够指示钨矿的富集成矿。所以,含钨高的金红石能够作为判定岩体矿化蚀变程度及钨矿富集的标志,并且不同形态的金红石及微量元素的含量分析也对钨矿化的研究有一定的指示意义。

5 结论

(1) 千里山岩体中金红石主要由黑云母和钛铁矿等高 Ti 矿物受热液蚀变作用而形成,大部分和磷灰石等副矿物共生于黑云母边缘及裂隙,形态随蚀变程度加强发生规律变化,前期主要为纤维状金红石,后期逐渐呈集合体产出并且颗粒变大。

(2) 随着黑云母花岗岩蚀变程度的加深,金红石中 Ti 与 Fe、Nb、Ta、W、Si 元素间呈现的负相关性关系表明,热液蚀变作用过程中 Ti 元素易被 Fe、Nb、

Ta、W、Si 元素替换,其中 Fe、Nb、Ta 替换程度相对较高,并导致金红石晶胞参数逐渐增大。

(3) 热液蚀变过程中黑云母花岗岩金红石中钨元素不断富集,在矿化蚀变程度最高的岩体中含量达到最高,金红石特征形态变化能为判别花岗岩的蚀变矿化提供有效依据,含钨金红石能够作为花岗岩成矿能力的判别标志,对钨矿的富集存在一定的指示意义。

References

- Bai Daoyuan, Huang Jianzhong, Li Jindong, *et al.* 2007. Multiple geological elements constraint on the Mesozoic tectonic evolution of south China: Apocalypse of the Mesozoic geological evolution in Southeastern Hunan and the Hunan border area[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 31(1): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Bai Daoyuan, Huang Jianzhong, Liu Yaorong, *et al.* 2005. Framework of Mesozoic tectonic evolution in southeastern Hunan and the Hunan-Guangdong-Jiangxi border area[J]. *Geology in China*, 32(4): 557~570 (in Chinese with English abstract).
- Bai Daoyuan, Huang Jianzhong, Ma Tieqiu, *et al.* 2006. Geology and Geochemistry of the Penggongmiao granitic pluton in the Southeastern Hunan Province and its implication for tectonic setting[J]. *Geoscience*, 20(1): 130~140 (in Chinese with English abstract).
- Bian L, Song M X and Zhou T L. 2009. Band gap calculation and photocatalytic activity of rare earths doped rutile TiO_2 [J]. *Journal of Rare Earths*, 27(3): 461~468.
- Cai Jianhui, Wang Liben and Li Jinping. 2008. Mineralogical characteristics of rutile with different occurrence and genetic types and its significance[J]. *Mineral Deposits*, 27(4): 531~538 (in Chinese with English abstract).
- Chen Hui, Lu Anhuai, Li Bin, *et al.* 2018. Study on the typomorphic characteristics of rutile from Shangzhuang and Xiadian gold deposits, Jiadong [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(5): 839~852 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jun, Lu Jianjun, Chen Weifeng, *et al.* 2008. Tungsten-tin-niobium-tantalum granite and its mineralization in Nanling area[J]. *Journal of University Geology*, 14(4): 459~473 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y X, Li H, Sun W D, *et al.* 2016. Generation of Late Mesozoic Qianlishan A2-type granite in Nanling Range, South China: Implications for Shizhuyuan W-Sn mineralization and tectonic evolution[J].

- Lithos, 266: 435 ~ 452.
- Cheng Yongsheng, Tan Ruofa and Wang Yong. 2013. Petrological and geochemical characteristics of Qianlishan granite in southern Hunan [J]. Journal of Minerals, 33 (S2) : 579 ~ 580 (in Chinese with English abstract).
- Cruz-Urbe A M, Feineman M D, Zack T, *et al.* 2014. Metamorphic reaction rates at ca 650 ~ 800°C from diffusion of niobium in rutile[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 130: 63 ~ 77.
- Dickenson M P and Hess P C. 1986. The structural role and homogeneous redox equilibria of iron in peraluminous, metaluminous and peralkaline silicate melts[J]. Mineralogy and Petrology, 92 (2) : 207 ~ 217.
- Gao J, John T and Klemd R. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction : Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71(20) : 4 974 ~ 4 996.
- Hua Renmin. 2005. Time difference between diagenesis and mineralization of Mesozoic continental crust remelting granitoids in Nanling and its geological significance[J]. Geological Review, 51(6): 633 ~ 639 (in Chinese with English abstract).
- Kalfoun F, Ionov D and Merlet C. 2002. HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites. Earth and Planetary Science Letters, 199(1 ~ 2) : 49 ~ 65.
- Li H P, Zhang W and Pan W. 2011. Enhanced photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofibers with optimal anatase/rutile ratio[J]. the National Natural Science Foundation, 94(10) : 3 184 ~ 3 187.
- Liu Yimao, Wang Changlie, Xu Youzhi, *et al.* 1998. Metallogenic conditions and metallogenic model of Shizhuyuan super-large tungsten polymetallic deposit[J]. China Science (Series D : Earth Science), (S2) : 49 ~ 56 (in Chinese).
- Mao Jingwen, Li Hongyan and Pei Rongfu. 1995. Nd-Sr isotopes and petrogenesis of the Qianlishan granite body, Hunan[J]. Mineral Deposits, 14(3) : 235 ~ 242 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Guo Chunli, *et al.* 2007. Large-scale tungsten-tin polymetallic mineralization in Nanling area: Metallogenic time frame and geodynamic background[J]. Acta Petrologica Sinica, 23 (10) : 2 329 ~ 2 338 (in Chinese with English abstract).
- Meinhold G. 2011. Rutile and its applications in earth sciences[J]. Earth-Science Reviews, 102(1) : 1 ~ 28.
- Peng B, Sun F Y, Li B L, *et al.* 2016. The geochemistry and geochronology of the Xiarihamu II mafic-ultramafic complex, Eastern Kunlun, Qinghai Province, China: Implications for the genesis of magmatic Ni-Cu sulfide deposits[J]. Ore Geology Reviews, 73: 13 ~ 28.
- Rabbia O M, Laura B H, David H F, *et al.* 2009. The El Teniente porphyry Cu-Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective[J]. Miner Deposita, 1 ~ 18.
- Rapp J F, Klemme S, Butler I B, *et al.* 2010. Extremely high solubility of rutile in chloride and fluoride-bearing metamorphic fluids : An experimental investigation[J]. Geology, 38(4) : 323 ~ 326.
- Schmidt A, Weyer S and John T. 2009. HFSE systematics of rutile-bearing eclogites : New insights into subduction zone processes and implications for the earth's HFSE budget[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(2) : 455 ~ 468.
- Scott K M. 2005. Rutile geochemistry as a guide to porphyry Cu-Au mineralization, Northparkes, New South Wales, Australia [J]. Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis, 5(3) : 247 ~ 253.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, (A32) : 751 ~ 767.
- Shen Weizhou, Wang Dezi, Xie Yonglin, *et al.* 1995. Geochemical characteristics and material sources of the Qianlishan complex granite body, Hunan[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 14(3) : 193 ~ 202 (in Chinese with English abstract).
- Shu Liangshu. 2006. Pre-Devonian tectonic evolution in South China : from the Cathaysian massif to the Caledonian orogenic belt[J]. Geological Journal of China Universities, 12(4) : 418 ~ 431 (in Chinese with English abstract).
- Spandler C, Hermann J and Arculus R. 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes[J]. Mineralogy and Petrology, 146(2) : 205 ~ 222.
- Tong Lihua. 2013. Discussion on the Genesis and metallogenic Model of Tungsten-tin Metallic Granitoids in Qianli Mountain, Chenzhou, Hunan Province[D]. China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Triebold S, Eynatten H V and Zack T. 2012. A recipe for the use of rutile in sedimentary provenance analysis[J]. Sedimentary Geology, 282: 268 ~ 275.
- Wan Guilong. 2013. Constraints on Mineralization of Qianlishan Granite, Hunan[D]. China University of Geosciences(Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Wang Rucheng, Zhu Jinchu, Zhang Wenlan, *et al.* 2008. Mineralogy of tungsten-tin granites in Nanling area: Concepts and examples[J]. Geological Journal of China Universities, 14 (4) : 485 ~ 495 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Yilin, Huang Jian, Liu Lei, *et al.* 2011. Rutile: An important geo-

- chemical "information base" [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27 (2) : 398 ~ 416 (in Chinese with English abstract).
- Xu Shaokang, Zhou Xixian and Xi Guoqing. 2005. Some problems of high-ultrahigh pressure metamorphism and mineralization of rutile [J]. *Geology of Chemical Minerals*, (1) : 6 ~ 14, 20 (in Chinese).
- Zack T, Berezin A V, Melnik A E, *et al.* 2013. In situ LA-ICP-MS investigation of the geochemistry and U-Pb age of rutile from the rocks of the Belomorian mobile belt [J]. *Geochemistry International*, 51 (2) : 164 ~ 171.
- Zack T, Kronz A and Foley S F. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists [J]. *Chemical Geology*, 184 (1 ~ 2) : 97 ~ 122.
- Zhang Rongqing, Lu Jianjun, Wang Rucheng, *et al.* 2011. Determination of Yanshanian biotite granite in Hehuaping tin-lead-zinc ore area, southern Hunan [J]. *Geological Journal of China Universities*, 17 (4) : 513 ~ 520 (in Chinese with English abstract).
- Zhang X H, Yuan L L, Xue F H, *et al.* 2015. Early Permian A-type granites from central Inner Mongolia, North China : Magmatic tracer of post-collisional tectonics and oceanic crustal recycling [J]. *Gondwana Research*, 28 (1) : 311 ~ 327.
- Zhao Zhenhua and Yan Shuang. 2019. Minerals-mineralization and prospecting [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35 (1) : 31 ~ 68 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Hongying, Li Huaikun, Cui Yurong, *et al.* 2013. U-Pb isotopic dating of rutile [J]. *Acta Geologica Sinica*, 87 (9) : 1 439 ~ 1 446 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Xinmin. 2003. Some thoughts on the study of granite in South China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 9 (4) : 556 ~ 565 (in Chinese with English abstract).
- 柏道远, 黄建中, 李金冬, 等. 2007. 华南中生代构造演化过程的多地质要素约束——湘东南及湘粤赣边区中生代地质研究的启示 [J]. *大地构造与成矿学*, 31 (1) : 1 ~ 13.
- 柏道远, 黄建中, 刘耀荣, 等. 2005. 湘东南及湘粤赣边区中生代地质构造发展框架的厘定 [J]. *中国地质*, 32 (4) : 557 ~ 570.
- 柏道远, 黄建中, 马铁球, 等. 2006. 湘东南志留纪彭公庙花岗岩体的地质地球化学特征及其构造环境 [J]. *现代地质*, 20 (1) : 130 ~ 140.
- 蔡剑辉, 王立本, 李锦平. 2008. 不同产状和成因类型的金红石矿物学特征及其研究意义 [J]. *矿床地质*, 27 (4) : 531 ~ 538.
- 陈辉, 鲁安怀, 李斌, 等. 2018. 胶东上庄与夏甸金矿床金红石化学成分标型特征研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 37 (5) : 839 ~ 852.
- 陈骏, 陆建军, 陈卫锋, 等. 2008. 南岭地区钨锡铌钽花岗岩及其成矿作用 [J]. *高校地质学报*, 14 (4) : 459 ~ 473.
- 成永生, 谭若发, 王勇. 2013. 湘南千里山花岗岩岩石学及地球化学特征 [J]. *矿物学报*, 33 (S2) : 579 ~ 580.
- 华仁民. 2005. 南岭中生代陆壳重熔型花岗岩类成岩-成矿的时间差及其地质意义 [J]. *地质论评*, 51 (6) : 633 ~ 639.
- 刘义茂, 王昌烈, 胥友志, 等. 1998. 柿竹园超大型钨多金属矿床的成矿条件与成矿模式 [J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, (S2) : 49 ~ 56.
- 毛景文, 李红艳, 裴荣富. 1995. 湖南千里山花岗岩体的 Nd-Sr 同位素及岩石成因研究 [J]. *矿床地质*, 14 (3) : 235 ~ 242.
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 等. 2007. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景 [J]. *岩石学报*, 23 (10) : 2 329 ~ 2 338.
- 沈渭洲, 王德滋, 谢永林, 等. 1995. 湖南千里山复式花岗岩体的地球化学特征和物质来源 [J]. *岩石矿物学杂志*, 14 (3) : 193 ~ 202.
- 舒良树. 2006. 华南前泥盆纪构造演化: 从华夏地块到加里东期造山带 [J]. *高校地质学报*, 12 (4) : 418 ~ 431.
- 全立华. 2013. 湖南郴州千里山含钨锡金属花岗岩岩石成因及成矿模式探讨 [D]. 中国地质大学(北京).
- 万贵龙. 2013. 湖南千里山花岗岩对成矿作用的约束 [D]. 中国地质大学(北京).
- 王汝成, 朱金初, 张文兰, 等. 2008. 南岭地区钨锡花岗岩的成矿矿物学: 概念与实例 [J]. *高校地质学报*, 14 (4) : 485 ~ 495.
- 肖益林, 黄建, 刘磊, 等. 2011. 金红石: 重要的地球化学“信息库” [J]. *岩石学报*, 27 (2) : 398 ~ 416.
- 徐少康, 周希贤, 郝国庆. 2005. 金红石高-超高压变质成矿作用的几个问题 [J]. *化工矿产地质*, (1) : 6 ~ 14, 20.
- 章荣清, 陆建军, 王汝成, 等. 2011. 湘南荷花坪钨铅锌矿区燕山期黑云母花岗岩的厘定 [J]. *高校地质学报*, 17 (4) : 513 ~ 520.
- 赵振华, 严爽. 2019. 矿物-成矿与找矿 [J]. *岩石学报*, 35 (1) : 31 ~ 68.
- 周红英, 李怀坤, 崔玉荣, 等. 2013. 金红石 U-Pb 同位素定年技术研究 [J]. *地质学报*, 87 (9) : 1 439 ~ 1 446.
- 周新民. 2003. 对华南花岗岩研究的若干思考 [J]. *高校地质学报*, 9 (4) : 556 ~ 565.

附中文参考文献