

四川雪宝顶 W-Sn-Be 矿床矿物学特征和形成机制

刘 琰

(中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

摘 要: 四川雪宝顶 W-Sn-Be 矿床位于龙门山西北缘, 主要赋存在盘口和浦口岭花岗岩之间的大理岩张性裂隙中。雪宝顶矿床中出现的矿物晶体颗粒巨大, 且矿脉中矿物分带明显。矿脉在花岗岩中主要由绿柱石、锡石、白云母和钾长石(fd1、fd2 和 fd3)组成, 在大理岩围岩中则由绿柱石、白钨矿、锡石、萤石、方解石、石英、钠长石晶体(Ab4 和 Ab5)以及针状电气石和细粒磷灰石组成。3 种不同形态的钾长石和 2 种不同形态的钠长石贯穿了整个矿脉的演化。随着围岩从花岗岩到大理岩的转换, 晶体颗粒从小于 1 cm 的绿柱石、锡石演化至可达 20 cm 的绿柱石、锡石、萤石和白钨矿。采用 EPMA、XRF、ICP-MS 对单矿物颗粒进行全岩测试分析, 结果显示: 雪宝顶板状绿柱石介于 Na-Li 绿柱石和 Li-Cs 绿柱石之间, 白钨矿中富集 $\Sigma\text{REE} + \text{Y} (>350 \times 10^{-6})$, 白云母属于含 Li 白云母, 磷灰石属于氟磷灰石, 钾长石和钠长石比较纯净[fd1(Or 95.34~93.96)、fd2(Or 96.28~97.88)、fd3(Or 95.74~98.39)、Ab4(Ab 99.19~100)、Ab5(Ab 99.58~100)]。结合前人研究资料推测矿床形成机制为: 在花岗岩演化的晚期, 富 F 流体的脱熔作用大量富集了 Li、Rb、Cs、W、Sn、Be、P 等元素。这些来自于熔体的元素以不同的化合物形式(如 SnF_2)在分离结晶过程中富集, 通过成矿流体运移然后在花岗岩裂隙中小规模沉淀。花岗岩体的冷却引发的体积缩小导致了大理岩围岩中出现了放射状的张性裂隙。张性裂隙是控制成矿流体运输的主要通道, 并引发了流体不混溶(相分离)。这个过程还伴随着包裹体均一温度不断下降和含矿络合物与围岩之间不断发生反应导致络合物不断分解。此时, 成矿围岩从花岗岩变成大理岩, 含 F 络合物大量被破坏造成成矿物质 W-Sn-Be 等元素大量沉淀, 形成颗粒巨大的矿物晶体。选取与大颗粒绿柱石晶体共生的云母样品进行 Ar-Ar 定年并获得反等时线年龄 $195.7 \pm 2.5 \text{ Ma}$, 代表了雪宝顶矿床形成的主成矿期年龄。

关键词: 成因矿物学; 矿床形成机制; 雪宝顶钨-锡-铍矿床; 四川西北

中图分类号: P571

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)04-0549-15

Mineralogical characteristics and genetic mechanism of the Xuebaoding deposit in northwestern Sichuan Province

LIU Yan

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The Xuebaoding deposit is located in northern Longmen Mountain of Sichuan Province. The deposit lies mainly in the contact marble between Pankou and Pukouling granites. The deposit is characterized not only by the coarse-grained beryl, scheelite, cassiterite and fluorite but also by mineral zones in ore veins. The typical ore veins can be grouped into three parts. In the first part, granite is the main host rock, and beryl, cassiterite, muscovite with diameters less than 1 cm and K-feldspar with diameters up to 20 cm (fd1, fd2 and fd3) can be found. Part III is the most important part of the ore veins with coarse-grained fluorite, beryl, scheelite, cassiterite, albite (Ab4 and Ab5), muscovite and apatite up to 20 cm. All the K-feldspar and albite with various

收稿日期: 2015-12-29; 接受日期: 2017-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41222023, 41102039); 中国地质调查局地质调查项目(1212011020000150011-03)

作者简介: 刘 琰(1982-), 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事稀土及稀有矿物学和矿床学工作, E-mail: ly@cags.ac.cn, ly@cugb.edu.cn.

kinds of morphology are distributed throughout these veins. EPMA, XRF and ICP-MS were employed to examine the chemical composition of minerals. Tabular beryls in the Xuebaoding deposit are rich in Li, Rb, Cs, belonging to a type of beryl between Na-Li and Li-Cs beryls. Scheelites are rich in REE + Y ($>350 \times 10^{-6}$). Muscovite is enriched in Li, Rb, Cs, suggesting a kind of Li-bearing muscovite. Apatite is a type of F-bearing fluorapatite. F-feldspar and albite are very pure with chemical composition of fd1 (Or 95.34~93.96), fd2 (Or 96.28~97.88), fd3 (Or 95.74~98.39), Ab4 (Ab 99.19~100) and Ab5 (Ab 99.58~100). According to the morphology, and locations, K-feldspar and albite samples were named fd1 to fd5 separately: fd1, fd2 and fd3, Ab4 (in marble host rock) and Ab5 (in marble host rock). Li, Rb, Cs, W, Sn, Be were highly concentrated in the hydrothermal fluids during the late stage of the evolution and crystallization differentiation as various types of complex such as SnF2 from the melt. With the increasing temperatures of emplaced magma, the reduced volume of magma after its emplacement led to the formation of fissures in marbles, which also resulted in the fluid immiscibility. Fluid immiscibility might have been induced by the pressure released by extension joints, thereby facilitating the mineralization found in Part III. To constrain the formation age of Xuebaoding deposit, the author selected muscovite with coarse-grained beryl from Part III for Ar-Ar dating and obtained the age of 195.7 ± 2.5 Ma.

Key words: genetic mineralogy; ore-forming mechanism; Xuebaoding W-Sn-Be deposit; northwestern Sichuan

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41222023, 41102039); China Geological Survey Project(1212011020000150011-03)

我国是世界上钨矿储量最丰富的国家,大部分钨矿床主要集中在华南,尤其是在湖南、江西、广西和福建等地区。雪宝顶矿床是松潘-甘孜造山带和秦岭造山带中以 W、Sn、Be 元素为主要含矿元素的高温热液矿床。其中出现的矿物晶体硕大、颜色鲜艳,但它并不是伟晶岩矿床,它的矿物成因和矿床的形成机制引起了地质学家的关注。且雪宝顶矿床中的部分矿物(如绿柱石、白钨矿、白云母、磷灰石、锡石、长石等)已经被国内外十几家实验室作为化学成分和同位素标样进行测试研究。以往的研究主要针对单个矿物的定年、晶体振动光谱、流体包裹体特征、成矿花岗岩地球化学特征、矿床成因时代等方面,并对主要矿物例如板状绿柱石、白钨矿和锡石等展开了大量单矿物的研究(郭延军等,2000a, 2000b; 元利剑等, 2001a, 2001b, 2001c, 2001d; 叶松等, 2001; 曹志敏等, 2002, 2004; 陈志军等, 2002; 周开灿等, 2002; 李建康, 2006; Liu *et al.*, 2007a, 2007b, 2010, 2012a, 2012b; Zhang *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016),但由于雪宝顶矿床海拔较高(约4 000 m 以上)、气候恶劣、山高路险,对大颗粒矿物晶体并没有详细的地质产状说明,同时也缺乏对矿床中典型矿脉的矿物分带、成因、矿物生成顺序和整个矿床成因的综合探讨,各实验室也迫切需要其标样的更加详细的数据和资料。本文以矿物学研究为主线,

在野外对典型矿脉中矿物的分布特征及围岩变化进行描述,室内选取典型矿物进行主量和微量元素测试,并结合矿脉随围岩变化特征及矿物中微量元素和矿物中的包裹体研究,综合分析了雪宝顶钨-锡-铍矿床的矿物分带特征和围岩转变的关系及成矿机制。在对矿脉中矿物分带和前人对雪宝顶矿床定年研究基础上,对雪宝顶矿床进行了重新定年,并分析了主要成矿年龄。

1 地质概况

雪宝顶矿床处于中国西南部的松潘-甘孜造山带(图1),该造山带北侧以阿尼玛卿缝合线与劳亚大陆的华北陆块相隔,西侧以金沙江缝合带与冈瓦纳大陆外缘的羌塘-长度陆块毗邻,东南边缘以龙门山-锦屏山与扬子陆块相连。根据许志琴等(1992)的划分方案,雪宝顶矿床位于摩天岭推覆构造带。松潘-甘孜造山带是两期构造运动的结果。在印支期末,古特提斯洋消亡之后,造山作用包含了诺利克-瑞替克期以来华北陆块、羌塘-长度陆块及扬子陆块碰撞拼接及长期陆内汇聚作用,包括了岩石圈的收缩作用、伸展作用、平移作用及其相伴随的岩浆、变质事件的全过程。随后,该造山带又经历了喜马拉雅运动、新特提斯洋向北俯冲、印度板块和欧亚板块

于 80 Ma 的碰撞以及大规模陆内俯冲的继续,致使松潘-甘孜造山带发生了强大的扭转(许志琴等, 1992)。

区内三叠系地层出露比较全,包括下三叠统茨茨沟组(T_1b)、中三叠统杂谷脑组(T_2z)、上三叠统侏倭组(T_3zh)。其中中三叠统地层从上到下分为 8 层: ① 灰色钙质千枚岩,未见底; ② 灰色绢云母千枚岩夹含钙炭质绢云母千枚岩,厚 20 m; ③ 灰白色薄层大理岩,厚 10~15 m; ④ 炭质绢云母千枚岩,厚 40 m; ⑤ 灰白色厚层状粗晶大理岩,为含矿石英脉之围岩,厚 0~22 m; ⑥ 灰白色薄层大理岩夹绢云母石英千枚岩,厚 30 m; ⑦ 绿灰色含绿泥石石英千枚岩夹黑云母千枚岩和薄层大理岩,厚 40~50 m;

⑧ 灰绿、灰色铁质石英千枚岩,绢云母石英千枚岩,未见顶。岩层中节理、裂隙发育,特别是第 5 层灰白色厚层状粗晶大理岩中的张性节理发育,为成矿流体提供了良好的通道和沉淀场所。

雪宝顶矿床主要在一个单斜地层中,主要赋存于盘口和蒲口岭花岗岩与大理岩接触部分,由 4 组石英脉组成: $NE10^\circ/55^\circ$ 、 $NE80^\circ/40^\circ$ 、 $NW10^\circ/77^\circ$ 和 $NW45^\circ/40^\circ$,第 1 组是主要矿脉,长度大于 100 m,宽度 0.3~3 m,间隔 1~10 m。另外 3 组规模较小。除了主矿体之外,还有 40 条含矿石英脉在蒲口岭周围,长度 40~200 m,宽度 0.5~1.5 m。一些石英脉切穿花岗岩和大理岩,表明这些脉体在花岗岩成岩后形成。围岩蚀变很弱,主要有萤石化和白云母化,

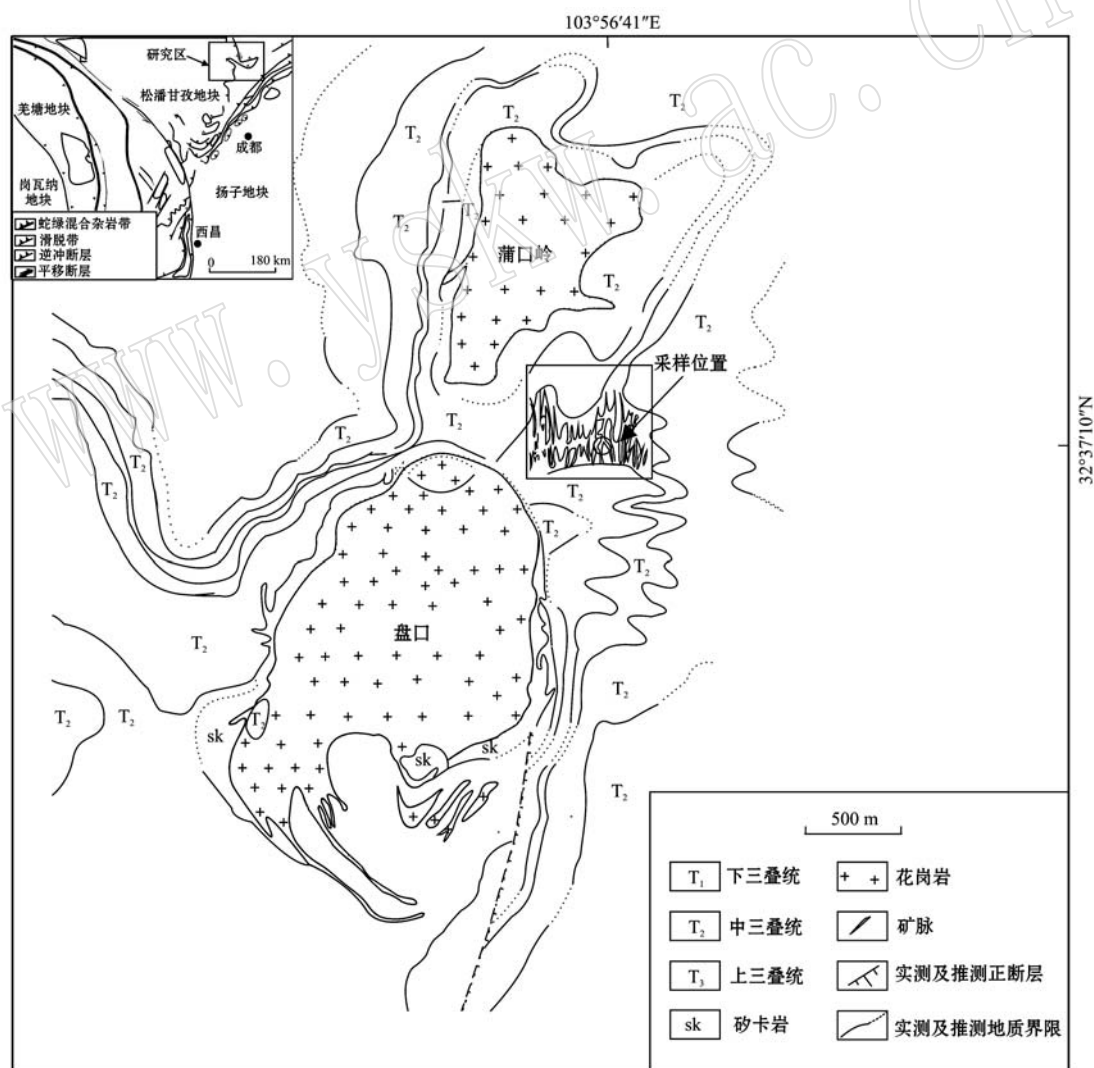


图 1 雪宝顶矿床区域地质简图(据四川地矿局, 1994 修订)

Fig. 1 Simplified regional geological map of the Xuebaoding coarse-grained crystal deposit (modified after Geology and Mineral Resource Bureau of Sichuan Province, 1994)

蚀变厚度为 1~2 cm。

含矿脉可以追索到花岗岩中,显示花岗岩有可能是成矿物质的直接来源。根据空间分布,围岩特征和共生组合特点可以将含矿脉体大致分为 3 部分(图 2)。第 I 部分主要由绿柱石、白云母、钾长石和

石英组成,围岩是花岗岩;第 II 部分主要由绿柱石、锡石和白云母组成,围岩是从花岗岩到大理岩的过渡,是从 I 到 III 的过渡;第 III 部分是主要成矿部位包括绿柱石、白钨矿、锡石、钠长石、萤石、方解石、针状电气石和少量石英晶体(图 2)。

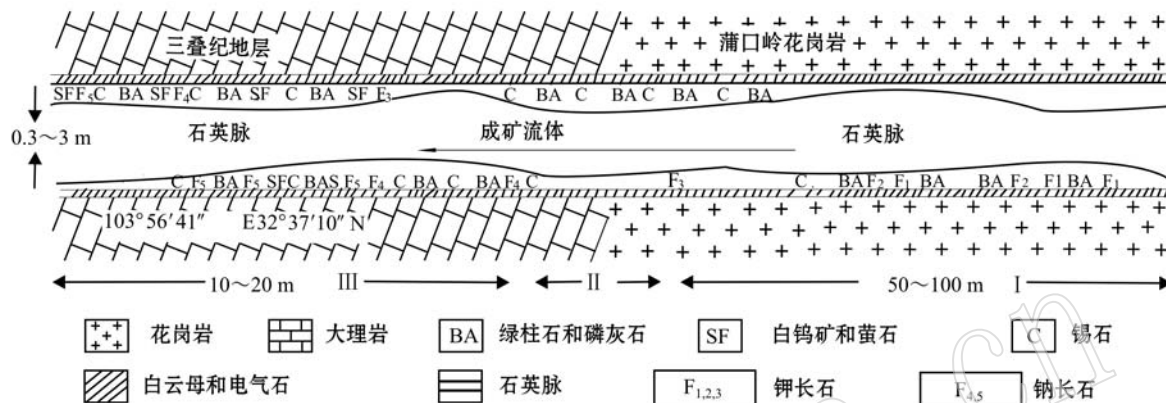


图 2 典型矿脉的剖面及矿物分布(据 Liu *et al.*, 2012b)

Fig. 2 Typical profile of ore veins and the distribution of several minerals within them (after Liu *et al.*, 2012b)

通过锆石 SHIRIMP U-Pb 和白云母 A-Ar 两种测年方法的研究比较,蒲口岭花岗岩白云母⁴⁰Ar/³⁹Ar反等时线年龄为 193.7 ± 1.1 Ma, 盘口花岗岩白云母⁴⁰Ar/³⁹Ar反等时线年龄为 200.55 ± 1.33 Ma,代表各自岩体的成岩年龄并与雪宝顶矿床成矿关系密切(据 Liu *et al.*, 2010)。

2 样品及测试方法

样品选自蒲口岭花岗岩周围的典型矿脉中的第 III 部分。样品的主量元素测试和背散射电子图像(BSE)在中国地质科学院矿产资源研究所用 JXA-8230 电子探针分析获得。硅酸盐和氧化物在 15 kV 电压、20 mA 的电流、5 μ m 波长的操作环境下进行。

全岩地球化学分析在中国地质科学院国家测试中心完成。全岩粉末样品(0.7 g)与 5.3 g 的 Li₂B₄O₇、0.4 g 的 LiF、0.3 g 的 NH₄NO₃ 在 25 mL 的瓷坩埚中混合。混合的粉末被转移到铂合金干坩埚中,把 1 mL LiBr 溶液加入到坩埚中,之后把样品干燥。在自动焰熔机内,样品慢慢融化,最后在凉玻璃中进行 X 射线荧光主量元素分析,运用电感耦合等离子体放射性光谱分析测试主量元素。分析误差在 2% 以下。微量元素测试,采取以下步骤: 50 mg 的全岩粉末溶解在 1 mL 纯净的 HF 和 0.5 mL

HNO₃ 中,并在 15 mL 的 Savillex Teflon 螺旋盖胶囊和 190℃ 环境中放置一天,干燥,与 0.5 mL 的 HNO₃ 混匀,再次干燥,确保完全混匀。之后,样品与 5 mL 的 HNO₃ 混匀,密封在 130℃ 的烤炉中 3 个小时。冷却下来后,溶液要转移到塑料瓶中,分析之前稀释到 50 mL。运用电感耦合等离子体放射性光谱分析样品溶液的微量元素。

将新鲜样品磨碎,选出粒度介于 60~80 目的白云母样品。在双目显微镜下手工挑选后,放入丙酮用超声波清洗直至干净。烘干后将样品用铝箔包好,与白云母标样 Bern4M 以及用于 K、Ca 干扰校正的 CaF₂ 和 K₂SO₄ 一起抽真空密封于石英玻璃管中,送往中国原子能科学院 49-2 反应堆的 B4 孔道照射 31 个小时。照射过程中石英玻璃管外覆一层 0.5 mm 厚的镉片以屏蔽慢中子。样品照射后,冷却 3 个月。在中国科学院地质与地球物理研究所的古地磁与年代学实验室用 MM5400 质谱计测量标样和⁴⁰Ar/³⁹Ar阶段升温法定年。实验数据处理使用 ArArCALC 软件(张凡等, 2009)。数据经过本底校正、质量歧视校正、K、Ca 校正和³⁹Ar、³⁷Ar 衰变校正后,经计算得到视年龄。其中,衰变常数采用 $\lambda = (5.543 \pm 0.010) \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$,白云母标样 Bern4M 的年龄为 18.70 ± 0.06 Ma,对 CaF₂ 和 K₂SO₄ 测定得到 K 和 Ca 干扰同位素的校正因子为:

$(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})_{\text{K}} = 3.3 \times 10^{-4}$; $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} = 8.52 \times 10^{-4}$; $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} = 2.69 \times 10^{-4}$ 。具体的实验流程和数据处理方式见 He 等(2006)。

3 矿物主微量元素测试结果

3.1 锡石

锡石粒径一般在 1~3 cm,少数 5~7 cm,最大可达 10 cm 以上,重 1.5 kg。晶体锥面较为发育,经过测角分析,主要单形有四方双锥 $s\{111\}$ 和 $e\{101\}$ 。晶体常以集合体形式产出,沿 c 轴平行连生。锡石晶形为四方双锥状和短柱状,柱面不发育,晶体长宽比为 3:1~4:1。通过实地考察,还存在着厚板状锡石及歪晶。Shneider(1937)认为高温条件下,晶体 c 轴收缩,并随温度降低而增长,在大于 600℃ 时为钝角双锥或柱状双锥亚型的八面体,500℃~600℃ 之间为板状,450℃~500℃ 之间为锐角双锥(或单锥)状柱体,小于 450℃ 为锥-柱状晶体。雪宝顶锡石的钝角双锥、锐角双锥锡石晶体形态均说明了本矿床中在不同的温度阶段都有锡石晶体生成。

雪宝顶锡石矿物成分以 SnO_2 (96.08%~99.35%) 为主,只含有少量的 FeO 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 等成分(表 1),其他如高场强元素、稀土元素、大离子亲石元素和过渡族金属元素含量较低(表 1,表 2)。

表 1 锡石中主量元素组成 $w_B/\%$

Table 1 The major element composition of cassiterite									
点号	SnO ₂	FeO	V ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	MnO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	总量
1-1	99.35	0.05	0.23	0.00	0.14	0.17	0.01	0.04	100.00
1-2	99.20	0.00	0.07	0.25	0.15	0.23	0.15	0.07	100.12
2-1	96.08	0.71	0.00	0.07	0.19	0.26	1.53	0.24	99.08
2-2	97.77	0.39	0.00	0.19	0.26	0.00	0.87	0.18	99.66

3.2 萤石

雪宝顶萤石主要有立方体和八面体两种,颜色主要是无色和淡绿色,主要分布在大理岩围岩部位,与白钨矿共生组合出现较多。萤石和白钨矿中都有 Ca^{2+} ,而且在围岩是大理岩的矿脉中都比较发育,但是萤石中的稀土元素含量为 $3.63 \times 10^{-6} \sim 15.21 \times 10^{-6}$ (表 3)远低于白钨矿。很可能是由于白钨矿形成温度较高,在早期成矿过程中富集了较多的稀土元素。

表 2 锡石中微量元素组成 $w_B/10^{-6}$

Table 2 The trace element composition of cassiterite						
样品	Sn1	Sn2	Sn3	Sn4	Sn5	Sn6
Li	0.72	0.31	4.82	10.4	3.4	0.42
Be	5.92	4.06	35.2	94	2	0.88
Cr	4.8	3.4	4.0	3.3	4.8	2.8
Ni	2.6	3.0	2.9	2.7	2.8	2.4
Cu	1.7	6.8	2.1	4.8	36.7	6.8
Zn	1.4	3.4	1.5	1.8	16.7	8.6
Ga	0.09	0.28	0.28	0.58	0.16	0.14
Rb	0.79	0.52	3.2	4.5	1.2	0.81
Sr	0.68	1.7	1.1	1.8	1.0	1.7
Y	0.26	0.27	0.34	0.34	0.09	0.57
Zr	136	138	77.3	255	112	143
Hf	26.7	20.8	15.0	31.1	11.1	25.7
Nb	16.0	12.2	7.5	14.2	7.1	12.1
Ta	2.0	1.3	1.7	5.8	0.68	3.4
Mo	0.03	2.1	0.86	0.6	0.42	0.31
Ag	0.80	1.0	1.3	36.4	1.3	0.81
In	2.0	1.5	0.89	1.6	0.64	0.54
Ba	2.4	3.4	5.4	5.8	10.9	3.8
Cs	0.83	0.55	3.7	9.3	0.55	0.39
Al	<10.0	<10.0	393	629	113	37.0
TFE	351	476	188	604	288	671
Ca	55.0	62.0	228	214	355	133
Mg	32.0	31.0	103	98.0	115	57.0
K	93.0	72.0	239	348	140	105
Na	64.0	85.0	415	409	87.0	117
Ti	253	250	50.0	362	192	233
Mn	29.1	36.4	21.2	53.8	15.6	55.0
P	1.9	0.33	1.7	0.65	0.24	<0.01

3.4 长石

雪宝顶长石形态丰富(图 3),本文根据长石的不同形态,将其分为 fd1、fd2、fd3、Ab4、Ab5 五种:钾长石 fd1 的 m 、 b 、 c 面发育并沿 c 轴伸展成长柱状;钾长石 fd2 的 b 、 c 面发育并沿 a 轴延伸成板柱状;钾长石 fd3 的 m 面发育沿 c 轴延伸成扁柱状;钠长石 Ab4 中 b 面发育,而 z 、 f 、 M 、 m 面不发育,因此外观呈片状;钠长石 Ab5 中 M 、 m 、 b 面发育情况一致并沿 c 轴延伸,外观几乎呈圆柱状。据前人(陈光远等,1987)研究,不同形态的钾长石成因与温度密切相关而且具有标型特征。500~350℃ 时,伟晶作用、气成高温热液形成沿 c 轴延伸的板柱状。800℃ 时, $c\{001\}$ 和 $b\{010\}$ 特别发育,形成沿 a 轴延伸的柱状。由于出现钠长石出熔现象(图 3h),因此 fd1 钾长石的形成温度要高于 fd2 钾长石的形成温度。从钾长石到钠长石,特别是叶钠长石的出现,代表了一个更大的从高温到低温的变化范围。

表 3 四川雪宝顶矿床萤石中主量($w_B/\%$)、微量($w_B/10^{-6}$)

元素组成

Table 3 Major ($w_B/\%$) and trace ($w_B/10^{-6}$) elements of fluorite in the Xuebaoding deposit

	Fl1	Fl2	Fl3	Fl4	Fl5	Fl6
Al	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Fe	0.01	0.01	0.06	0.01	0.02	0.01
Si	0.23	0.45	0.17	0.38	0.18	0.36
La	0.55	0.61	0.64	0.7	0.57	0.56
Ce	1.55	1.27	1.48	1.65	1.21	1.23
Pr	0.34	0.34	0.24	0.28	0.20	0.19
Nd	0.79	1.49	0.85	1.15	0.68	0.52
Sm	0.23	0.66	0.26	0.56	0.17	0.11
Eu	0.12	0.29	0.11	0.13	0.07	0.07
Gd	0.57	1.49	0.64	1.31	0.44	0.24
Tb	0.10	0.27	0.12	0.30	0.05	<0.05
Dy	0.65	1.90	0.79	2.51	0.26	0.26
Ho	0.16	0.44	0.18	0.62	0.06	0.08
Er	0.37	.27	0.47	2.16	0.13	0.23
Tm	0.05	0.17	0.05	0.38	<0.05	<0.05
Yb	0.19	0.85	0.24	3.01	0.07	0.14
Lu	<0.05	0.10	<0.05	0.45	<0.05	<0.05
REE	5.67	11.15	6.07	15.21	3.91	3.63
Y	35.50	66.10	26.80	151.00	12.90	28.80
Zr	20.00	15.90	21.00	18.90	19.80	20.90
Hf	0.46	0.38	0.48	0.43	0.46	0.52
$\Sigma\text{REE} + \text{Y}$	41.17	77.25	32.87	166.21	16.81	32.43

3.3 白云母

白云母是雪宝顶矿床矿脉中出现的最普遍的矿物,白云母以集合体形式出现在矿物晶体和脉壁之间,并垂直于围岩生长。在花岗岩围岩的部分,白云母晶体呈片状,粒径约为 0.5~1 cm,白云母集合体结构疏松。在大理岩围岩的部分,白云母集合体非常致密,垂直于脉壁生长并形成厚度大于 1 cm 的云母层。雪宝顶白云母富集 Li($1\,529 \times 10^{-6} \sim 5\,200 \times 10^{-6}$ 、Rb($844 \times 10^{-6} \sim 1\,243 \times 10^{-6}$)、Cs($189 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$)和 W($73.7 \times 10^{-6} \sim 740 \times 10^{-6}$)(表 4)。根据白云母中 Li 元素的含量,雪宝顶脉壁中的白云母属于含 Li 白云母。

样品 fd1(Or 95.34~93.96, Ab 4.42~9.33, An 0.00~0.47)中 K_2O 含量 15.62%~15.11%, Na_2O 含量很低 0.47%~1.04%;在 fd1 中含有钠长石出熔条带,其中 Na_2O 含量 10.54%~11.23%, Ab = 96.59~98.93。样品 fd2(Or = 96.28~97.88, Ab = 1.60~3.72, An = 0.00~0.71)中 K_2O 含量 16.03%~15.34%, Na_2O 含量很低 0.17%~0.39%。样品 fd3(Or = 95.74~98.39, Ab = 1.16~4.26, An =

表 4 四川雪宝顶白云母微量元素组成

 $w_B/10^{-6}$

Table 4 Trace elements in muscovite from the Xuebaoding deposit

样品	Mus1	Mus2	Mus3	Mus4	Mus5	Mus6
Li	2 140	1 622	1 529	4 067	5 200	1 700
Be	26	27.6	27.8	121	97.5	15.1
Cr	2.23	2.85	3.02	3.53	<2	<2
Ni	2.79	3.45	4.69	4.02	2.14	2.46
Cu	5.36	3.46	4.29	2.85	51.7	5.78
Zn	84	91.7	83	79.4	70.1	77.1
Ga	166	174	159	140	135	167
Rb	1 207	1 228	1 243	916	854	844
Sr	23.5	27.1	26.3	12.4	26	29.8
Y	0.27	0.18	0.25	0.4	0.42	0.27
Zr	15	5.91	6.68	4.74	14.1	3.22
Hf	0.27	0.13	0.13	0.11	0.34	0.08
Nb	66.4	74.5	64.3	57.4	53	79.7
Ta	2.92	2.84	3.24	2.45	5.84	3.32
Mo	<0.05	0.13	<0.05	0.06	0.98	0.96
Ag	0.28	0.3	0.26	0.23	0.1	0.05
In	1.46	1.46	1.68	1.46	0.07	0.08
Cs	214	189	192	201	226	20
Ba	163	183	233	132	166	204
La	0.29	0.26	0.26	0.21	0.11	0.07
Ce	0.55	0.48	0.45	0.37	0.28	0.18
Pr	0.06	0.05	0.06	0.05	0.14	0.08
Nd	0.24	0.2	0.25	0.22	0.22	0.12
Sm	0.05	0.04	0.06	0.05	0.07	0.05
Eu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02	0.02
Gd	0.05	<0.05	0.05	0.06	0.06	0.05
Tb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.03	0.02
Dy	0.05	<0.05	0.05	0.08	0.09	0.05
Ho	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.03	0.01
Er	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.04	0.03
Tm	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.01	0.01
Yb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.07
Lu	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.02	0.01
W	562	173	350	73.7	740	408
Tl	6.74	6.63	6.68	6.43	6.67	5.7
Pb	7.16	15.3	5.93	5.18	6.22	6.96
Bi	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	0.51	0.46
Th	0.13	0.07	0.1	<0.05	0.54	0.16

0.00~0.93)中 K_2O 含量 15.49%~16.09%, Na_2O 含量很低 0.12%~0.46%。样品 Ab4(Ab = 99.19~100, Or = 0.00~0.59, An = 0.00~0.34)中 Na_2O 含量 10.62%~11.19%, K_2O 含量很低 0.00~0.04%。样品 Ab5(Ab 99.58~100, Or 0.00~0.42, An 0.00~0.30)中 Na_2O 含量 10.62%~11.19%, K_2O 含量很低 0.00~0.10%。因此,雪宝顶矿床矿脉中的长石主要分成两类:fd1、fd2、fd3 是钾长石, Ab4和 Ab5是钠长石,各种样品成分纯净。从 fd1

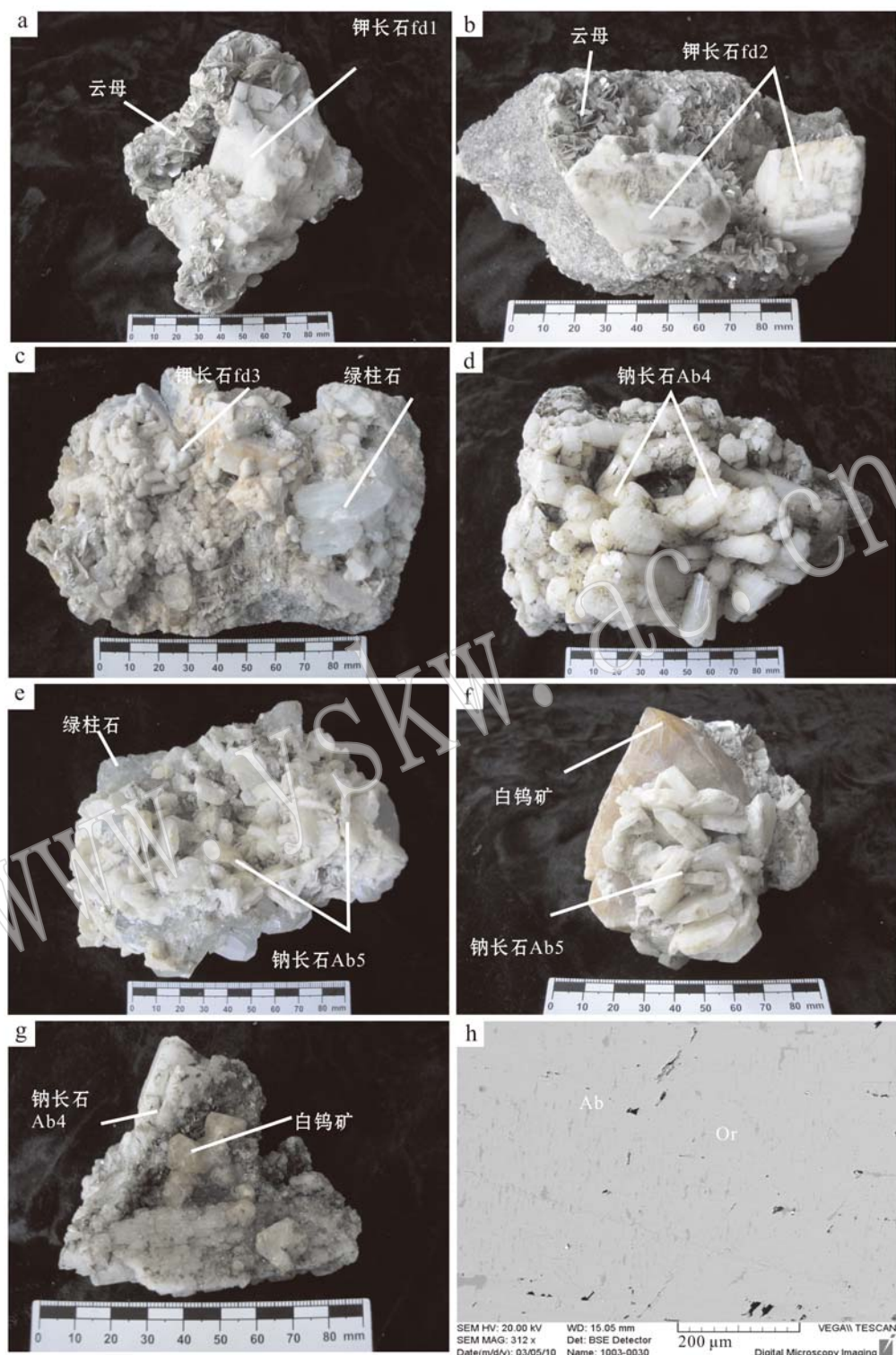


图 3 雪宝顶矿床中不同形态的长石及各类矿石矿物的共生组合

Fig. 3 Feldspars and albite with various kinds of morphology and ore minerals in the Xuebaoding deposit, Sichuan Province
 a—钾长石(fd1)与白云母矿物共生组合; b—钾长石(fd2)与白云母矿物共生组合; c—钾长石(fd3)与绿柱石矿物共生组合; d—钠长石(Ab4)矿物集合体; e—钠长石(Ab4)与白钨矿共生组合; f—钠长石(Ab5)与白钨矿共生组合; g—钠长石(Ab5)与绿柱石共生组合; h—钾长石中出现的钠长石出溶条带

a—K-feldspar (fd1) and muscovite mineral assemblage; b—K-feldspar (fd2) and muscovite mineral assemblage; c—K-feldspar (fd3) and beryl mineral assemblage; d—albite crystals (Ab4); e—albite (Ab4) and scheelite mineral assemblage; f—albite (Ab5) and scheelite mineral assemblage; g—albite (Ab5) and scheelite mineral assemblage; h—albite exsolution stripe in K-feldspar

至 fd3, Or 含量升高, Ab 含量降低, 从钾长石到钠长石, Ab 含量升高而 Or 含量降低。

钾长石和钠长石一般能够形成完全类质同像, 温度降低时则混溶性逐渐减小。从 fd1 出现钠长石出熔条带, 到 Ab4 和 Ab5 出现纯净的钠长石, 长石中的钠含量逐渐升高而钾含量逐渐降低, 所有样品中 An 含量都很低, 最高含量仅为 0.93。

4 单矿物特征

4.1 绿柱石

雪宝顶板状绿柱石常见单形有六方双锥 $s\{11\bar{2}1\}$ 、 $p\{10\bar{1}0\}$ 、六方柱 $m\{1010\}$ 、 $a\{11\bar{2}0\}$ 和平行双面 $c\{0001\}$, 其中平行双面与六方双锥常见。有的样品缺失柱面, 呈碟状; 个别样品底面直径与柱高相等, 呈短柱状。直径和板状厚度比一般从 3:1 到 5:1 不等。晶体直径一般在 2~3 cm, 大者 5~7 cm, 部分可达十几厘米。绿柱石晶体常常沿 c 轴紧密平行连生, 有时被误认为是接触双晶。此外, 从绿柱石结晶习性和形态看, 绿柱石并不存在双晶现象(刘琰等, 2005), 与其它地区绿柱石形态相比差别较大。其晶面微形貌发育, 主要为螺旋纹和生长丘。其中 $\{0001\}$ 面生长纹远比六方双锥和六方柱面螺旋生长纹发育, 螺旋生长现象较为明显。

绿柱石的化学成分比较稳定, SiO_2 (62.79%~63.47%), Al_2O_3 (17.46%~17.75%), Be (41.063×10^{-6} ~ 45.723×10^{-6}), Na_2O (1.29%~1.66%), Fe_2O_3 (1.03%~1.29%)。其中 Na_2O 成分高于 K_2O 近 20 倍。整体的烧失量比较高, 在 2.28%~2.46% 之间, 绿柱石中含有较丰富的挥发分和气液包裹体可能是这种情况出现的主要原因。绿柱石的微量元素中 Li (3.930×10^{-6} ~ 4.695×10^{-6})、 Rb (56.3×10^{-6} ~ 120×10^{-6})、 Cs (3.247×10^{-6} ~ 4.335×10^{-6}) 含量高, 过渡族元素 Mg 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Ni 和 Sc 含量很低(Liu *et al.*, 2012b)。

晶胞参数: a 从 9.217 到 9.232 Å, c 从 9.183 到 9.244 Å。 c/a 值从 0.996 到 1.002 (除 1 个 0.995 外)(Liu *et al.*, 2012b)。 c/a 值和化学成分特征同时印证了这种绿柱石中的类质同像主要发生在 Be-O 四面体(Aurisicchio *et al.*, 1988)。绿柱石结构中 Al 和在它位置上的类质同像呈反向关系(例如 Mg 、 Sc 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe)显示在 Al 位置上的类质同像替代很有限。

绿柱石中 Si—O 四面体构成六方环又具环状结构特点。Al—O 八面体与 Si—O 四面体以共角顶方式连接, 而与 Be—O 四面体是以共棱方式连接, 使 Be—O 四面体变形。雪宝顶绿柱石中的 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等大半径金属阳离子及 H_2O 、 OH^- 和 CO_2 等存在于结构通道内, 增加了 $c\{0001\}$ 方向的面网密度。 Be^{2+} 主要被 Li^+ 等阳离子取代, Al^{3+} 被 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等取代。 Li^+ 对 Be^{2+} 的类质同像替代由 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等大半径金属阳离子进入六方环结构通道内平衡电价(Liu *et al.*, 2012a)。

4.2 白钨矿

白钨矿是一种重要的钨矿石, 共生矿物有电气石、白云母、绿柱石、钠长石、水晶、锡石等。雪宝顶白钨矿常见的颜色有无色、浅黄色、棕黄色、桔黄色等, 颜色饱和度较高。这种较为鲜艳的白钨矿颜色成因可能与白钨矿中较多的稀土含量有关(刘琰等, 2008)。

雪宝顶白钨矿常呈近八面体状的四方双锥或厚板状。部分晶体平行连生, 有些则成不规则粒状集合体。本区白钨矿晶体主要有四方双锥 $p\{111\}$, 个别样品出现 $\beta\{113\}$ 单形和四方双锥 $e\{101\}$ 。白钨矿晶体一般长 1~3 cm, 也有 10~15 cm 的巨晶体, 还曾见 8~9 kg 的巨晶。以往研究中对白钨矿的稀土配分组成进行了研究并建立了 Sm-Nd 同位素等时线(Liu *et al.*, 2007b), 以此直接确定了雪宝顶矿床的形成年龄为 182.0 ± 9.2 Ma。

李逸群等(1991)把 MoO_3 含量位于 0.50%~13.53% 之间的白钨矿归为含钼白钨矿。雪宝顶白钨矿中 MoO_3 含量 < 0.50%, 不属于含钼白钨矿, 雪宝顶白钨矿化比较纯净, 含有少量的 Na_2O 、 Cr_2O_3 、 MnO 、 FeO 、 MoO_3 等, 但是存在含量较多的稀土元素 $\Sigma\text{REE} + \text{Y}$ (369×10^{-6} ~ 1.171×10^{-6})(Liu *et al.*, 2007b)。

4.3 磷灰石

雪宝顶磷灰石也呈板状, 粉红色, 常见单形有六方双锥 $s\{11\bar{2}1\}$ 、 $x\{10\bar{1}0\}$ 和平行双面 $c\{0001\}$, 其中平行双面与六方双锥常见。直径和板状厚度比一般从 3:1 到 5:1。晶体直径一般在 2~3 cm, 与板状绿柱石形态相似。磷灰石的化学成分比较稳定, 例如 P_2O_5 (41.26%~42.53%), CaO (55.07%~55.76%) 和 F (4.20%~5.39%), 属于氟磷灰石。

4.4 电气石

雪宝顶电气石呈针状, 在石英、绿柱石和钠长石

中以矿物包裹体形式存在或与绿柱石、石英和钠长石共生。研究区只有针状电气石层与白云母层共生,而在绿柱石、白钨矿、钠电气石中主要以矿物包裹体的形式存在。

5 主要矿物成因分析

5.1 板状绿柱石

目前,导致板状绿柱石晶体形态形成的原因还不清楚,Liu 等(2012b)从晶体化学和矿物生产环境两个方面对绿柱石板状成因进行了讨论。自然界中绿柱石多呈六方柱状产出,部分呈板状,板状绿柱石均产于伟晶岩中,并认为形态特征与碱金属含量有关(Beyc, 1960; 王贤觉等, 1981)。

随着 Li、Na、Rb 和 Cs 在绿柱石六方环通道中含量的增加,绿柱石的形态逐渐由柱状变成板状,绿柱石厚度和直径从 1:3 变化至 1:5(王贤觉等, 1981; 邹天人, 1996)。基于这种模式和碱金属离子在绿柱石中的含量,雪宝顶绿柱石应该是短柱状。

根据 Hartman 等(1995)链状周期理论, $c\{0001\}$ 面的质点面度随碱金属离子含量的增加而增加。这使得 $c\{0001\}$ 面生长得较为缓慢,而 $m\{10\bar{1}0\}$ 柱面生长得较为迅速。同样根据 PBC 理论,一些面生长得快会最先消失,因此 $m\{10\bar{1}0\}$ 面会比较快的消失,但是 $c\{0001\}$ 面会得到保留由于较低的生长速度。

对含板状绿柱石和其他白钨矿、锡石的矿脉进行仔细观察。发现绿柱石一般生长在裂隙中,裂隙脉一般宽 5~15 cm。这说明成矿流体沿着裂隙朝一个方向演化,朝着流体方向的绿柱石接受成矿流体最多,生长速度较快。这一点也可以解释白钨矿出现的厚板状歪晶。以往的报道中,板状的晶体形态特征主要集中于观察流体对它们形态的影响。漂塘矿床中的石英、电气石、绿柱石、锡石、萤石、黑钨矿、黄铁矿等和南岭的其他矿床(曾庆丰, 1986)及弓长岭铁矿中的板状磁铁矿在裂隙带中从八面体到板状、从单晶到双晶都有(陈光远等, 1987)。雪宝顶绿柱石也遭遇了相同的生长环境。可以这样解释: $m\{10\bar{1}0\}$ 柱面暴露于成矿流体方向而生长速度加快加速了板状成因,而 $c\{0001\}$ 垂直于 $m\{10\bar{1}0\}$ 柱面生长速度要稍慢。

5.2 白钨矿

根据 LREE-MREE-HREE 三角图(图 4)也可以区分产出白钨矿矿床的种类,例如含有白钨矿的

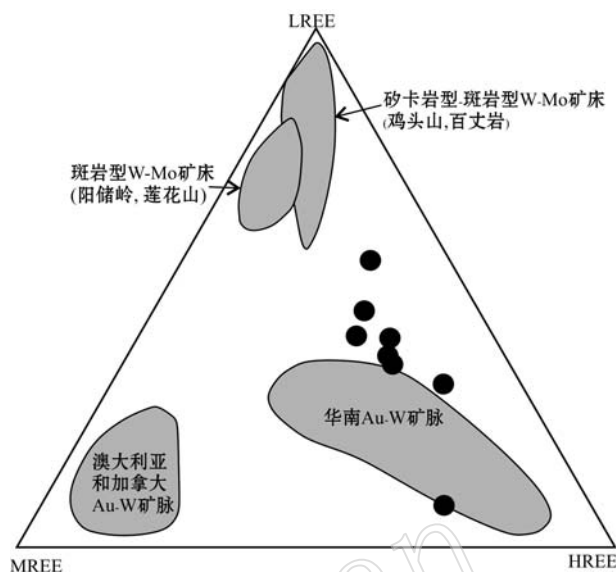


图 4 雪宝顶白钨矿轻-中-重稀土三角图解(金-钨脉、钨脉和斑岩型钨-钼矿床中的白钨矿稀土数据据 Henderson, 1985; Zhang *et al.*, 1990; Raimbault *et al.*, 1993; Sylvester and Ghaderi, 1997; Ghaderi *et al.*, 1999; Brugger *et al.*, 2000, 2002, 2008; Dostal *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2014)

Fig. 4. Triangular LREE-MREE-HREE diagram of the scheelite from Xuebaoding (REE data in the veins of Au-W, W-Mo, and scheelites from porphyry or porphyry-skarn W-Mo deposit after Henderson, 1985; Zhang *et al.*, 1990; Raimbault *et al.*, 1993; Sylvester and Ghaderi, 1997; Ghaderi *et al.*, 1999; Brugger *et al.*, 2000, 2002, 2008; Dostal *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2014)

矿床有澳大利亚和加拿大的 Au-W 矿脉、中国华南 Au-W 矿、矽卡岩型 W-Mo 矿床和斑岩型 W-Mo 矿床。雪宝顶没有钼矿产出,只有 W-Sn-Be 主要成矿元素产出,因此投点与澳大利亚和加拿大 Au-W 及华南 Au-W 矿脉有所不同,接近华南 Au-W 矿脉。雪宝顶矿床中白钨矿稀土总量较高($275 \times 10^{-6} \sim 920 \times 10^{-6}$),其稀土配分型式为无 MREE 富集的平坦型,与 Ghaderi 等(1999)划分的白钨矿 II 型稀土配分型式总体类似,但具负铈异常,并且有与 A 型花岗岩较为相似的四分组效应。雪宝顶白钨矿具有很强的四分组效应,这一点和雪宝顶花岗岩具有很强的四分组效应非常一致(叶松等, 2001; 曹志敏等, 2004),很可能雪宝顶白钨矿及其他热液体矿物继承了花岗岩中的这一特点。

6 矿物分带特征

矿物分带是雪宝顶矿床最主要的特征。矿脉主要分布于大理岩张性裂隙中并延伸至花岗岩。根据

围岩和矿物共生组合的变化可将矿脉分为 3 部分(图 2)。第 I 部分主要由绿柱石、白云母、钾长石和石英组成;第 II 部分主要由绿柱石、锡石和白云母组成,属于过渡带,第 III 部分是主要成矿部位包括绿柱石、白钨矿、锡石、钠长石、萤石、方解石、针状电气石和少量石英晶体(图 2)。花岗岩裂隙中主要出现绿柱石和锡石,但是晶体颗粒细小,不足 1 cm,而钾长石(fd1、fd2 和 fd3)晶体完整,可达 20 cm,钾长石成分纯净。在此阶段,花岗岩围岩蚀变弱,不存在云英岩化和矽卡岩化,脉旁花岗岩仅有厚度为 1~2 cm 的白云母化微弱蚀变,成矿流体中由于极少富集 W、Sn、Be 等成矿元素,因此成矿矿物颗粒细小。随矿脉演化过程从花岗岩到大理岩,由于大理岩中有大量的钙元素出现,除逐渐出现绿柱石、锡石和白云母

等大颗粒矿物之外,大量含钙矿物如白钨矿、磷灰石、萤石等矿物巨晶大量出现。因此,由于围岩的变化,除接触带之外,整个矿脉主要分成两个部分,以含钙矿物和长石种类的转变为主要特征。根据石英、绿柱石、锡石、白钨矿和萤石的实测原生包裹体均一温度(Liu *et al.*, 2012b)和各类长石的共生组合、包裹体测试温度以及长石的标型成因温度及围岩的转换钾长石和钠长石的矿物共生组合,形貌特征等相互关系如图 5。至大规模成矿阶段,钠长石与电气石、绿柱石和白钨矿等矿石矿物密切共生(图 5),主要成矿阶段与钠长石的出现紧密相关。因此雪宝顶矿床矿脉中的长石的出现顺序是从钾长石到钠长石,形成温度从高温到低温,同时伴随从无矿到有矿的变化。

样品号	钾长石			钠长石		成因温度
	fd1	fd2	fd3	Ab4	Ab5	
温度	>350℃			350~300℃		300~200℃
Ab	4.42~9.33	1.06~3.72	1.16~4.26	99.19~100.00	99.58~100.00	
Or	93.96~95.34	96.28~97.88	95.74~98.39	0.00~0.59	0.00~0.42	
An	0.00~0.47	0.00~0.71	0.00~0.93	0.00~0.34	0.00~0.30	
形态特征	沿 c 轴柱状	沿 a 轴柱状	沿 c 轴柱状	沿 c 轴柱状叶片状	沿 c 轴近圆柱状	
白云母						
石英						394~114℃
绿柱石						350~200℃
锡石						300~255℃
白钨矿						310~250℃
萤石						230~120℃
K 元素变化						逐渐降低
Na 元素变化						逐渐升高
形成温度变化						逐渐降低
围岩变化	花岗岩			大理岩		
矿物分带	第 I 部分		第 II 部分	第 III 部分		

图 5 长石的形态、成分、成因温度特征和矿物共生组合及其成因温度之间的关系

Fig. 5 The configuration, composition, formation temperature characteristics and mineral assemblages of the feldspar as well as the relationship between them

其中矿物分带的第 I 部分主要由绿柱石、白云母、钾长石和石英组成,围岩是花岗岩;第 II 部分主要由绿柱石、锡石和白云母组成,围岩是从花岗岩到大理岩的过渡,是从 I 到 III 部分的过渡;第 III 部分是主要成矿部位包括绿柱石、白钨矿、锡石、钠长石、萤石、方解石、针状电气石和少量石英晶体

In the mineral belt, part I consists of beryl, muscovite, orthoclase, and quartz, with rock of granite; Part II is composed of beryl, cassiterite, muscovite with wall rock of transition between granite and marble; Part III which is the dominating ore-forming position consists of beryl, scheelite, cassiterite, albite, fluorite, calcite, tourmaline with acicular structure and several quartz crystals

7 成矿年龄

雪宝顶矿床和巨晶矿物得到了广泛的研究(曹志敏等, 2002; 周开灿等, 2002; 江少卿等, 2007)。已经有数个关于雪宝顶成矿年龄: 石英⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄 191 Ma, 反等时线年龄 186.9 Ma(曹志敏等,

2002); 白云母⁴⁰Ar/³⁹Ar 坪年龄 189.9 ± 1.8 Ma, 认为雪宝顶矿床行成于晚印支和早燕山期(李建康等, 2007); 白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄 182.0 ± 9.2 Ma (Liu *et al.*, 2007a); 采用 LA-MC-ICPMS U-Pb 法获得的雪宝顶锡石原位年龄 194.8 ± 6.2 Ma、194.8 ± 6.4 Ma(Li *et al.*, 2016)和 193.6 ± 6 Ma(Zhang *et al.*, 2014)。尽管来自于不同同位素体系,这 3 个

成矿年龄趋于一致。而盘口和蒲口岭花岗岩分别形成于 193.7 ± 1.1 Ma 和 200.1 ± 1.2 Ma (Liu *et al.*, 2010)。尽管有了这些年龄, 由于缺乏详细矿脉和矿物分布的地质描述, 花岗岩侵位和成矿之间的联系还没有得到牢固的建立, 因此矿床演化的过程还没有得到很好地理解。特别是一些成矿年龄缺乏基础的地质描述使这些年龄显得比较疑惑。本文提供了大理岩是围岩的大规模成矿阶段的绿柱石-白云母共生组合中白云母的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年龄以努力获得主要成矿期的成矿年龄。

白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 分布加热数据见表 5 和图 6。样品 M1 出现连续 9 个释过程并释放 91.4% 的 ^{39}Ar 产生坪年龄 196.1 ± 2.1 Ma (2σ , MSWD = 2.4)。根据 9 个联续释过程计算反等时线年龄 195.7 ± 2.5 Ma (2σ , MSWD = 2.6), 与坪年龄一致

(图 6)。因此这个 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 反等时线年龄可以看作白云母的形成年龄, 并且很可能代表雪宝顶矿床主成矿期的成矿年龄。

本次研究所获得的反等时线年龄与最近采用 LA-MC-ICPMS U-Pb 法获得的雪宝顶锡石原位年龄 194.8 ± 6.2 Ma 和 194.8 ± 6.4 Ma (Li *et al.*, 2016), 且和 193.6 ± 6 Ma (Zhang *et al.*, 2014) 一致, 并和与锡石共生的白云母的 Ar-Ar 年龄 (194.5 ± 1.0 Ma) 更为接近, 由于 194.8 ± 6.2 Ma 和 194.8 ± 6.4 Ma 两个年龄的测试样品由本文作者提供, 测试来自于矿脉中主要成矿阶段。根据论文描述, 193.6 ± 6 Ma 获得的年龄样品也来自同样的成矿阶段, 因此本次研究获得的 195.7 ± 2.5 Ma 和这些相近的锡石形成年龄代表了主要成矿阶段。

在相同条件和仪器测试下, 这个成矿年龄比蒲口

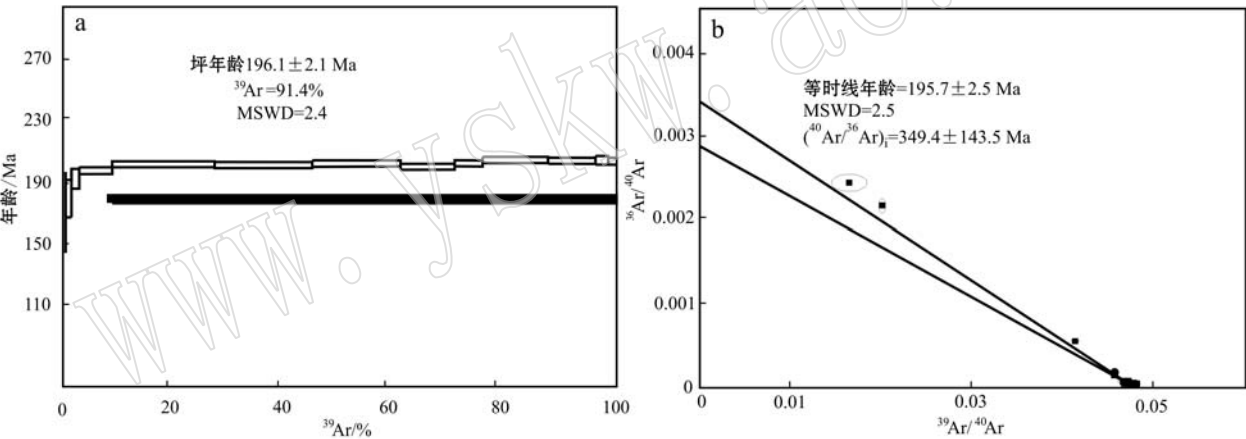


图 6 雪宝顶白云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 成矿年龄谱图
Fig. 6 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectra for muscovite from the Xuebaoding deposit

表 5 雪宝顶矿床 M-1 白云母样品 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 分析数据
Table 5 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data for muscovite in the Xuebaoding deposit

温度/℃	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_k$	$^{40}\text{Ar}^*/\%$	$^{39}\text{Ar}/\%$	年龄/Ma	$\pm 2\sigma$
780	61.83	0.05	0.15	17.49	28.29	0.2	164.04	± 25.36
860	50.56	0.03	0.11	18.45	36.48	1.17	172.57	± 12.14
900	36.47	0.01	0.06	19.91	54.6	2.6	185.59	± 6.46
940	24.39	0.00	0.01	20.52	84.15	8.56	190.99	± 2.31
980	21.34	0.00	0.00	21.01	98.47	27.14	195.32	± 1.91
1 010	21.12	0.00	0.00	20.92	99.09	44.78	194.52	± 1.91
1 040	21.17	0.00	0.00	21.07	99.56	60.58	195.84	± 1.87
1 070	20.94	0.00	0.00	20.83	99.46	70.52	193.71	± 1.97
1 110	21.25	0.00	0.00	21.07	99.13	75.54	195.79	± 2.14
1 160	21.50	0.00	0.00	21.34	99.24	87.28	198.21	± 1.94
1 220	21.45	0.00	0.00	21.27	99.19	95.85	197.59	± 1.91
1 300	21.61	0.00	0.00	21.30	98.56	98.19	197.84	± 2.62
1 400	22.07	0.00	0.00	21.21	96.1	100	197.04	± 2.15

岭花岗岩上侵年龄(200.6 ± 1.3 Ma)晚 5 Ma (Liu *et al.*, 2010)。195.7 $\pm$ 2.5 Ma 的成矿年龄与蒲口岭和盘口花岗岩相比(分别是 200.6 ± 1.3 Ma 和 193.7 ± 1.1 Ma)倾向于支持蒲口岭花岗岩是成矿物质的一个主要来源。在野外观察中,有 40 多条含有绿柱石、白钨矿和锡石等巨晶的脉体在蒲口岭周围。以往勘查认为盘口周围并不存在矿脉(除了雪宝顶矿床)。并且两个花岗岩水平上较为接近,但是盘口花岗岩要比蒲口岭花岗岩垂直高度低 200 m,分别是 3 975 m 和 4 148 m。根据花岗岩化学成分特征和岩相学观察,两个花岗岩来自同一个岩浆房都有可能成为成矿花岗岩。因此盘口花岗岩有可能在 193.7 ± 1.1 Ma 上侵后对成矿有贡献。

8 矿床形成机制初探

白钨矿和锡石在含 W、Sn 矿床中总是以细脉状或浸染状出现,极少出现粗粒晶体。绿柱石在伟晶岩矿床中可以出现高达 20 cm 的绿柱石巨晶,如在新疆可可托海的三号脉(Wang *et al.*, 2009)。在 W-Sn 矿床中,Be 元素并不作为主要元素出现(Marshall *et al.*, 2004; Vapnik *et al.*, 2006; Gavrilenko *et al.*, 2006; Groat *et al.*, 2008)。雪宝顶矿床大量出现的绿柱石、白钨矿、锡石、萤石和云母巨晶和少量出现的磷灰石、电气石等,特别是高含量的 Li、Rb、Cs、Sn、Be、B 和 F,与花岗岩中富集的元素一致。而大理岩围岩中相关的微量元素含量很低,因此雪宝顶花岗岩是主要的成矿物质来源(Liu *et al.*, 2012a)。

在花岗岩裂隙中,板状绿柱石晶体小于 3 cm,锡石晶体小于 1 cm。实验证明 REE、F、Li、Rb、Cs、Be、Ta、Nb、Sn 和 W 元素在分离结晶过程中倾向于在残余岩浆中(Keppler and Wyllie, 1991; Linnen, 1998),高含量的 F 元素通过降低残余岩浆的黏度提高了这些元素的溶解度(Linnen, 1998; Liu *et al.*, 1999; Veksler and Thomas, 2002; Duc-Tin *et al.*, 2007)。在这些情况下,富 F 流体的脱熔作用在岩浆晚期大量富集了 Li、Rb、Cs、W、Sn、Be,正如 Portugal (Gaans *et al.*, 1995)、Brazil (Lenharo *et al.*, 2002)、Iran (Esmaeily *et al.*, 2005)所述。这些元素来自于熔体以不同的化合物形式如 SnF_2 (Duc-Tin *et al.*, 2007)在分离结晶过程中富集。在此状态下,由于络合物的存在和围岩中并没有太多的钙元素,并没有

白钨矿、萤石、磷灰石出现,绿柱石、锡石和云母的含量也并不高。但是在此阶段岩浆中钾含量较高,出现了大量的大颗粒钾长石晶体。在钾长石中由于成矿温度的降低,已有钠长石在钾长石中出熔。

随着构造活动的出现,主要是由于花岗岩岩浆的冷却,引发了体积的缩小并导致了大理岩围岩中出现了放射状的张性裂隙。张性裂隙是控制成矿流体输运的主要通道,并引发了流体不混溶(相分离)。从绿柱石到白钨矿,流体包裹体逐渐从三相变成两相或一相反映了不混溶作用的发生。这个过程还伴随着包裹体均一温度不断下降,含矿络合物与围岩之间不断发生反应导致络合物不断分解和 W、Sn、F 元素不断沉淀。由于成矿围岩从花岗岩变成大理岩,含 F 络合物大量被破坏造成成矿物质逐渐沉淀,随围岩的变化矿物分布呈明显分带性。在此阶段,由于成矿温度不断降低,钠长石不断生成,尤其是能够代表低温的钠长石大颗粒晶体大量出现也明确了这一点。在雪宝顶矿脉矿物组成中,成矿流体性质不断变化,从高温到低温,先后有 3 种不同形态的钾长石和 2 种不同形态的钠长石逐渐生成。钠长石的生成与大颗粒晶体的绿柱石、白钨矿和锡石在大理岩的沉淀关系密切。

9 结论

(1) 雪宝顶矿床中典型矿脉出现明显的矿物分带,主要分为钾长石、绿柱石、锡石及钠长石、锡石、绿柱石、白钨矿、磷灰石、萤石两个明显分带。3 种不同形态的钾长石和 2 种不同形态的钠长石贯穿了整个矿脉,它们的化学成分、均一温度和与主要矿物的共生组合及它们的标型矿物学表明雪宝顶矿脉随围岩从花岗岩到大理岩的转换,从无矿到有矿、从富钾到富钠、从高温到低温的变化趋势。

(2) 矿脉中巨晶矿物绿柱石、白钨矿、锡石、萤石、白云母、磷灰石、电气石的主量和微量元素显示这些矿物富含 Li、Rb、Cs、W、Sn、Be、B、F 和 P,与盘口和蒲口岭岩石地球化学特征一致。同时, Li、F、B 等挥发分的存在使成矿流体溶解了大量的成矿元素,促进了成矿作用。

(3) 张性裂隙引起的流体不混溶、围岩转变成大理岩及含 F 络合物的分解等成矿条件的改变,使成矿元素主要在大理岩部位沉淀形成大颗粒的绿柱石、白钨矿、萤石、磷灰石和锡石等矿物。最终形成

以花岗岩围岩中出现小颗粒的绿柱石、锡石、大颗粒的长石和大理岩围岩中出现大颗粒的白钨矿、绿柱石、锡石、钠长石的明显的矿物分带。

(4) 雪宝顶矿床主要成矿作用发生在 195.7 ± 2.5 Ma, 显示蒲口岭花岗岩在成岩后是成矿提供物质来源, 盘口花岗岩在成岩后可能对成矿有贡献。

References

- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, *et al.* 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl[J]. *American Mineralogist*, 73: 826~837.
- Brugger J, Bettiol A, Costa S, *et al.* 2000. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence[J]. *Mineralogical Magazine*, 64: 891~903.
- Brugger J, Etschmann B, Pownceby M, *et al.* 2008. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid-rock interaction in gold deposits[J]. *Chemical Geology*, 257: 26~33.
- Brugger J, Mass R, Lahaye Y, *et al.* 2002. Origins of Nd-Sr-Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 182: 203~225.
- Cao Zhimin, Li Youguo, Ren Jianguo, *et al.* 2002. Beryl from xuebaoding scheelite volatile-rich vein deposit ore-forming fluid characteristics and its tracing and dating[J]. *Science in China (series D)*, 32(1): 64~72(in Chinese).
- Cao Zhimin, Zheng Jianbin, Kenneth, *et al.* 2004. Geochemistry of Xuebaoding alkali granite and its ore-controlling effect[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 34(5): 874~880(in Chinese).
- Chen Guangyuan, Sun Daisheng and Yin Huian. 1987. *Genetic Mineralogy and Prospecting Mineralogy*[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 212~214(in Chinese).
- Chen Zhijun, Wan Shiming, Lü Xinbiao, *et al.* 2002. Study on fluid inclusions in beryl from Pingwu, Sichuan Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 21(3): 65~68(in Chinese).
- Dostal J, Kontak D J and Chatterjee A. 2009. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metaturbidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Genetic implications[J]. *Mineralogy and Petrology*, 97: 95~109.
- Duc-Tin Q, Audétat A and Keppler H. 2007. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3323~3335.
- Esmaily D, Nédélec A, Valizadeh M V, *et al.* 2005. Petrology of the Jurassic Shah-Kuh granite(eastern Iran), with reference to tin mineralization[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 25: 961~980.
- Gaans P F M, van Vriend S P and Poorter R P E. 1995. Hydrothermal processes and shifting element associated patterns in the W-Sn enriched granite of Regoufe, Portugal[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 55: 203~222.
- Gavrilenko E V, Pérez B, Calvo Bolibar, *et al.* 2006. Emeralds from the Delbegetey deposit (Kazakhstan): mineralogical characteristics and fluid-inclusion study[J]. *Mineralogical Magazine*, 70: 159~173.
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H, *et al.* 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia[J]. *Economic Geology*, 94: 423~437.
- Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, *et al.* 2008. Emerald deposits and occurrences[J]. A Review, *Ore Geology Reviews*, 34: 87~112.
- Guo Yanjun, Wang Rucheng and Xu Shijin. 2000b. Vibrational spectra of beryl from Xuebaoding, Pingwu County, Sichuan Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 201~204(in Chinese).
- Guo Yanjun, Wang Rucheng, Xu Shijin, *et al.* 2000a. A study of the structure of a rare tabular crystal of beryl[J]. *Geological Review*, 46(3): 313~317(in Chinese).
- Hartman P and Perdok W G. 1955. On the relations between structure and morphology of crystals[J]. *Acta Crystallographica*, 8(9): 521~524.
- He H Y, Wang X L, Jin F, *et al.* 2006. The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the early Jehol Biota from Fengning, Hebei Province, northern China[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 7, Q04991 (doi:10.1029/10.1029/2005GC001083).
- Henderson P. 1985. Crystal chemistry and geochemistry of some mineral crystal[J]. *Geology Geochemistry Supplement*, 1~4.
- Jiang Shaoqing, Zhou Yinghua, Guo Chunying, *et al.* 2007. Fluid Inclusions of the Pingwu W-Sn-Be Deposit in Sichuan[J]. *Geological Review*, 53(3): 407~412(in Chinese).
- Keppler H and Wyllie P J. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HF[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 109: 139~150.
- Lenharo S R L, Moura M A and Botelho N F. 2002. Petrogenetic and mineralization processes in Paleo- to Mesoproterozoic rapakivi granites: examples from Pitinga and Goiás, Brazil[J]. *Precambrian Research*, 119: 277~299.
- Li C Y, Zhang R Q, Ding X, *et al.* 2016. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS Original Research Article[J]. *Ore Geology Re-*

- views, 72(1): 313~322.
- Li Jiansheng. 2006. Metallogenic epoch of Xuebaoding W-Sn-Be deposit in northwest Sichuan and its tectonic tracing significance[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese).
- Li Jiansheng, Liu Shanbao, Wang Denghong, *et al.* 2007. Metallogenic epoch of Xuebaoding W-Sn-Be deposit in northwest Sichuan and its tectonic tracing significance[J]. *Mineral Deposits*, 26(5): 557~562 (in Chinese).
- Li Yiqun and Yan Xiaozhong. 1991. *Mineralogy of Tungsten Deposits in Nanling and Neighbouring Area, China*[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press(in Chinese).
- Linnen R L. 1998. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites[J]. *Economic Geology*, 93: 1 013~1 025.
- Liu C S, Ling H F, Xiong X L, *et al.* 1999. An F-rich, Sn-bearing volcanic-intrusive complex in Yanbei, South China[J]. *Economic Geology*, 94: 325~342.
- Liu Y, Deng J, Li C F, *et al.* 2007a. REE composition in scheelite and scheelite Sm-Nd dating for the Xuebaoding W-Sn-Be deposit in Sichuan[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52: 2 543~2 550.
- Liu Y, Deng J, Li G, *et al.* 2007b. Structure refinement of Cs-rich and Na-Li beryl and analysis of its typomorphic characteristic of configurations[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 81(1): 61~67.
- Liu Y, Deng J, Shi G H, *et al.* 2012a. Genesis of the Xuebaoding W-Sn-Be crystal deposits in Southwest China: Evidence from fluid inclusions, stable isotopes and ore elements[J]. *Resource Geology*, 62(2): 159~173.
- Liu Y, Deng J, Shi G H, *et al.* 2012b. Geochemical and morphological characteristics of coarse-grained tabular beryl from the Xuebaoding W-Sn-Be deposit, Sichuan Province, Western China[J]. *International Geology Review*, 54(14): 1 673~1 684.
- Liu Y, Deng J, Zhang G, *et al.* 2010. Xuebaoding granite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating and its geological significance in the Songpan-Ganzi orogenic belt[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 84: 345~357.
- Liu Yan, Deng Jun, Cai Keqin, *et al.* 2005. Mineralogical characteristics of beryl in Pingwu County, Sichuan Province, southwest China[J]. *Earth Science Frontiers*, 78(6): 324~331(in Chinese).
- Liu Yan, Deng Jun, Xing Yanyan, *et al.* 2008. Vibrational spectra of scheelite and its color genesis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 28(1): 121~124(in Chinese).
- Marshall D D, Groat L A, Falck H, *et al.* 2004. The Ilened emerald prospect, Northern Territories, Canada: insights from fluid inclusions and stable isotopes, with implications for Northern Cordilleran emeralds[J]. *The Canadian Mineralogist*, 42: 1 523~1 539.
- Peng J T, Zhang D L, Hu R Z, *et al.* 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in Scheelite from the Zhazixi W-Sb Deposit, Western Hunan and its geological implications[J]. *Geological Review*, 56: 810~819.
- Qi Lijian and Pei Jingcheng. 2001a. Crystal defect and growth mechanism of alkali-rich beryl crystal from Pingwu, Sichuan, China[J]. *Geological Science and Technology Information*, 20a: 62~68 (in Chinese).
- Qi Lijian, Xiang Changjin, Liu Guogen, *et al.* 2001b. ESR behavior of paramagnetic mixture in irradiated beryl[J]. *Geological Science and Technology Information*, 20B: 59~64(in Chinese).
- Qi Lijian, Xiang Changjin, Pei Jingwen, *et al.* 2001d. Color center and coloring mechanism of irradiated beryl[J]. *Geological Science and Technology Information*, 20d: 54~60(in Chinese).
- Qi Lijian, Ye Song, Xiang Changjin, *et al.* 2001c. Vibration spectrum and irradiation splitting of mixture in beryl channels[J]. *Geological Science and Technology Information*, 20c: 59~64(in Chinese).
- Raimbault L, Baumer A, Dubru M, *et al.* 1993. REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal conditions[J]. *American Mineralogist*, 78: 1 275~1 285.
- Shneider Y A. 1937. Morphological and genetic scheme of the habits of cassiterite[J]. *Problems of Soviet Geology*, 7: 187~199(in Russian).
- Sichuan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources. 1994. *Regional Geology in Sichuan Province* [M]. Beijing: Geological Publishing House: 21 225(in Chinese).
- Song G X, Qin K Z, 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: 303~317.
- Sylvester P J and Ghaderi M. 1997. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard[J]. *Chemical Geology*, 141: 49~65.
- Vapnik Ye, Moroz I, Roth M, *et al.* 2006. Formation of emeralds at pegmatite-ultramafic contacts based on fluid inclusions in Kianjavato emerald, Mananjary deposits, Madagascar[J]. *Mineralogical Magazine*, 70: 141~158.
- Veksler I V and Thomas R. 2002. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 GPa[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 143: 673~683.
- Wang R C, Che X D, Zhang W L, *et al.* 2009. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite(Altai, NW China)[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21: 795~809.
- Wang Xianjue, Zou Tianren, Xu Jianguo, *et al.* 1981. Study of Peg-

- matite Minerals from the Altai Region[M]: Beijing: Scientific Publishing House(in Chinese).
- Xu Zhiqin, Hou Liwei and Wang Zongxiu. 1992. The orogenic process of Songpan Ganzi orogenic belt, China[J]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Ye Song, Qi Lijian, Luo Yongan, *et al.* 2001. Relationship between the rare-metal contained granitic intrusions and beryl mineralization in Pingwu, Sichuan, China[J]. Geological Science and Technology Information, 20(1): 64~70(in Chinese).
- Zeng Qingfeng. 1986. Conditions for Hydrothermal Mineralization: Beijing[M]. Beijing Science and Technology Press, 69~70(in Chinese).
- Zhang D L, Peng J T, Coulson I M, *et al.* 2014. Cassiterite U-Pb and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar age constraints on the timing of mineralization in the Xuebaoding Sn-W-Be deposit, western China[J]. Ore Geol. Rev., 62: 315~322.
- Zhang Fan, Qiu Huayu, He Huaiyu, *et al.* 2009. Brief introduction to ArArCALC-Software for date reduction in ^{40}Ar / ^{39}Ar geochronology[J]. Geochimica, 38(1): 53~56(in Chinese).
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, *et al.* 2015. Constraints of in situ zircon and cassiterite U-Pb, molybdenite Re-Os and muscovite ^{40}Ar - ^{39}Ar ages on multiple generations of granitic magmatism and related W-Sn mineralization in the Wangxianling area, Naming Range, South China[J]. Ore Geology Reviews, 65: 1021~1042.
- Zhang Y X, Liu Y M, Gao S D, *et al.* 1990. Earth elements geochemical characteristics of tungstenic minerals: A distinguishing sign for ore-forming type[J]. Geochimica, 19: 11~20.
- Zhou Kaican, Qi Lijian, Xiang Changjin, *et al.* 2002. Geologic characteristic of forming beryl gem from Pingwu Sichuan[J]. Mineral Petrol., 22(4): 1~7(in Chinese).
- Zou Tianren. 1996. The origin of the color of Chinese Aquamarine and controlling factors[J]. Mineral Deposits, 15: 55~61(in Chinese).
- Бейс А А. 1960. Геохимия бериллия и генетические типы бериллевых месторождений Изд[J]. АН СССР, Москва, 21~110.
- 曹志敏, 李佑国, 任建国, 等. 2002. 雪宝顶绿柱石-白钨矿脉状矿床富挥发份成矿流体特征及其示踪与测年[J]. 中国科学(D辑), 32(1): 64~72.
- 曹志敏, 郑建斌, 安 伟, 等. 2004. 雪宝顶碱性花岗岩岩石地球化学与成矿控制[J]. 中国海洋大学学报, 34(5): 874~880.
- 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 1987. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社, 212~214.
- 陈志军, 万世明, 吕新彪, 等. 2002. 四川省平武县绿柱石中的流体包裹体研究[J]. 地质科技情报, 21(3): 65~68.
- 郭延军, 王汝成, 徐士进, 等. 2000a. 板状绿柱石晶体的结构测定[J]. 地质论评, 46(3): 313~317.
- 郭延军, 王汝成, 徐士进. 2000b. 四川平武雪宝顶绿柱石的振动光谱[J]. 高校地质学报, 6(2): 201~204.
- 江少卿, 周应华, 郭春影, 等. 2007. 四川平武钨锡铍矿床成矿流体特征[J]. 地质论评, 53(3): 407~412.
- 李建康. 2006. 川西典型伟晶岩型矿床的形成机理及其大陆动力学背景[D]. 中国地质大学(北京).
- 李建康, 刘善宝, 王登红, 等. 2007. 川西北雪宝顶钨锡铍矿床的成矿年代及其构造示踪意义[J]. 矿床地质, 26(5): 557~562.
- 李逸群, 颜晓钟. 1991. 中国南岭及邻区钨矿床矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 刘 琰, 邓 军, 蔡克勤, 等. 2005. 四川平武板状绿柱石矿物学特征及板状成因[J]. 地学前缘, 78(6): 324~331.
- 刘 琰, 邓 军, 邢延炎, 等. 2008. 白钨矿的振动光谱与颜色成因初探[J]. 光谱学与光谱分析, 28(1): 121~124.
- 元利剑, 裴景成. 2001a. 四川平武富碱型绿柱石的晶体缺陷与生长机[J]. 地质科技情报, 20a: 62~68.
- 元利剑, 向长金, 刘国根, 等. 2001b. 辐照条件下绿柱石通道中顺磁配合物的 ESR 行为[J]. 地质科技情报, 20: 59~64.
- 元利剑, 叶 松, 向长金, 等. 2001c. 绿柱石通道中配合物的振动光谱和辐照裂解[J]. 地质科技情报, 20: 59~64.
- 元利剑, 向长金, 裴景成, 等. 2001d. 辐照绿柱石的色心与赋色机制[J]. 地质科技情报, 20: 54~60.
- 四川省地矿局. 1994. 四川省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社.
- 王贤觉, 邹天人, 徐建国, 等. 1981. 阿尔泰伟晶岩矿物研究[M]. 北京: 科学出版社.
- 许志琴, 侯立玮, 王宗秀, 等. 1992. 中国松潘甘孜造山带的造山过程[M]. 北京: 地质出版社.
- 叶 松, 元利剑, 罗永安, 等. 2001. 四川平武稀有金属花岗岩与绿柱石的成矿属性[J]. 地质科技情报, 20(1): 64~70.
- 曾庆丰. 1986. 论热液成矿条件[M]. 科学出版社, 69~70.
- 张 凡, 邱华宁, 贺怀宇, 等. 2009. ^{40}Ar / ^{39}Ar 年代学数据处理软件 ArArCALC 简介[J]. 地球化学, 38(1): 53~56.
- 周开灿, 元利剑, 向长金, 等. 2002. 四川平武绿柱石宝石成矿地质特征[J]. 矿物岩石, 22(4): 1~7.
- 邹天人. 1996. 中国海蓝宝石的成色机理及控制因素[J]. 矿床地质, 15: 55~61.

附中文参考文献