

## 白钨矿成因矿物学研究现状及研究展望

宋国学<sup>1</sup>,熊玉新<sup>2</sup>

(1.中国科学院大学地球与行星科学学院,北京 100049;2.山东省地质科学研究所,国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室,山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,山东 济南 250013)

**摘要:**我国是产钨大国,拥有全球60%以上的钨资源量,其中白钨矿资源的储量和开采量均长期居世界首位。作为目前世界上最为重要的工业钨矿物,白钨矿可在石英脉型 Au-W 矿、斑岩型 Cu-Mo-W 矿床、矽卡岩型矿床、脉状 Sn-W 矿等岩浆-热液钨多金属矿床中普遍发育,其晶体中记录着流体演化、运移及结晶沉淀的物理-化学条件等重要信息,是“精细解剖”钨多金属矿床成因的重要对象。近20年来,白钨矿成因矿物学研究正在钨矿研究中发挥愈来愈重要的作用,尤其是最近10年,利用白钨矿成因矿物学揭示钨矿成因的研究呈现快速增长趋势,成为国内外钨矿研究的热点。本文梳理了以往钨多金属矿床研究中白钨矿成因矿物学的研究成果(包括稀土元素特征、微量元素特征、放射性同位素特征、稳定同位素特征及白钨矿结晶实验地球化学研究等),发现在进行白钨矿成因探讨时,总是存在关于白钨矿关键地球化学特征的多解性甚至矛盾性解释之处,严重制约着白钨矿成因矿物学在钨矿研究中的广泛应用。针对以上关键问题,本文提出了相应的科学解决方法,并对白钨矿成因矿物学未来的发展进行了展望。

**关键词:**白钨矿;成因矿物学;稀土元素;微量元素;实验地球化学;钨多金属矿床

**中图分类号:**P631

**文献标识码:**A

**doi:**10.12128/j.issn.1672-6979.2021.02.001

**引文格式:**宋国学,熊玉新.白钨矿成因矿物学研究现状存在问题及研究展望[J].山东国土资源,2021,37(2):1-9.  
SONG Guoxue, XIONG Yuxin. Advances and Prospects of Scheelite Genetic Mineralogy[J]. Shandong Land and Resources, 2021,37(2):1-9.

## 1 白钨矿——用于“精细解剖”钨-多金属矿床成因的新对象

白钨矿( $\text{CaWO}_4$ ),这一世界上最为重要的工业钨矿物,可在不同类型钨矿床如石英脉型、矽卡岩型、斑岩型、云英岩型、变质改造型和伟晶岩型等矿床中大量产出<sup>[1-7]</sup>。我国是产钨大国,拥有全球60%以上的钨资源量,其中白钨矿资源的储量和开采量均长期居世界首位。近20年来,白钨矿也逐渐进入矿床学研究人员的视野,其成因矿物学研究正在钨矿研究中发挥愈来愈重要的作用<sup>[8-13]</sup>。统计显示,仅2019年国内外发表的白钨矿成因矿物学相关文章已近30篇,较2008年文章数量增加了十多倍,呈现迅速增长趋势,其客观原因如下:

(1)进入21世纪后,白钨矿的发现与开采量逐

渐超越黑钨矿,成为全球第一重要工业钨矿物<sup>[14]</sup>。

(2)全球钨矿研究需要新的突破,以著名的“华南钨锡成矿带”为例,长期以来大量工作着重于解决“华南钨锡花岗岩是如何形成”这一重大深部科学问题<sup>[15-19]</sup>,而相对弱化了华南钨矿“精细成矿过程”研究,以往大量的流体包裹体工作仍然无法准确揭示成矿流体演化过程中的氧化-还原条件、流体酸碱度、氧逸度等物理化学条件,需要新的方法或者理论突破<sup>[20-23]</sup>。

(3)白钨矿晶体自身包含丰富的地球化学信息,由于离子半径相似,REEs, Sr, Nb, Y, Pb, Mo等元素可以取代 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{W}^{6+}$ 进入白钨矿晶体内<sup>[24]</sup>;其次,白钨矿晶体内含有丰富的流体包裹体信息<sup>[25]</sup>;更重要的是由于白钨矿不易被氧化改造,可保留原始地球化学信息<sup>[26]</sup>。

**收稿日期:**2020-10-10;**修订日期:**2021-01-10;**编辑:**曹丽丽

**基金项目:**国家自然科学基金,白钨矿结晶模拟实验限定钨矿成因:以高家岭、锡田、大宝山矿床为例,项目编号:42073040

**作者简介:**宋国学(1981-),男,河南周口人,副教授,主要从事金属矿床学与矿物学研究;E-mail:sgx@ucas.ac.cn

(4)近 15 年来,在其他领域发展起来的原位微区测试技术逐渐在白钨矿上得到应用,如电子探针<sup>[27]</sup>、LA-ICPMS<sup>[24]</sup>、MC-ICPMS<sup>[28]</sup>和激光拉曼<sup>[29]</sup>等原位测试方法将白钨矿的成因矿物学研究带入了微区世界。

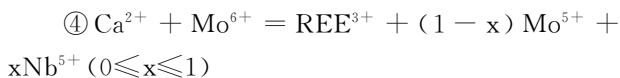
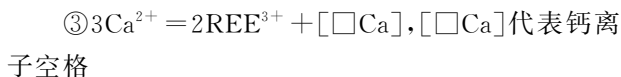
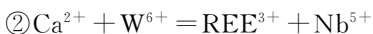
综合表明,长期以来国内外矿床学工作者对白钨矿的研究一直在与时俱进,白钨矿成因矿物学研究的兴起为精细刻画钨矿成因以及富钨成矿流体的物理-化学动力学过程提供了机遇,也使得白钨矿成为现阶段用于“精细解剖”钨-多金属矿床成因的新对象。

## 2 白钨矿成因矿物学研究进展

现代成因矿物学是矿床学研究的重要组成部分<sup>[30]</sup>,近 20 年来,国内外钨矿床工作者对白钨矿的稀土元素组成、微量元素特征、包裹体特征、稳定同位素和放射性同位素体系进行了研究和探讨,取得了重要进展<sup>[9,11,31-32]</sup>。

### 2.1 稀土元素进入白钨矿晶格机制及其意义

同其他含钙矿物(长石、方解石)一样,通过稀土元素替代 Ca 离子进入晶格的方式,白钨矿中富含丰富的稀土元素<sup>[8,33]</sup>。由于电价差异,REE<sup>3+</sup>(包括 Eu<sup>2+</sup>和 Ce<sup>4+</sup>)替代 Ca<sup>2+</sup>需要电荷补偿机制来维持静电中性,Nassau<sup>[34]</sup>、Ghaderi<sup>[35]</sup>和 Zhao 等人<sup>[36]</sup>提出了 REE<sup>3+</sup>和 Ca 之间的 4 种耦合替代方案:



以上 4 种替代机制分别具有其自身的地质意义。对于替代式 $\textcircled{1}$ ,该替代机制通常发生在富 Na 高盐度流体中,中稀土元素由于其相似的离子半径而优先替代 Ca 离子进入白钨矿,如在澳大利亚金矿的脉型白钨矿中观察到这种中稀土富集的配分模式<sup>[37]</sup>。替代式 $\textcircled{2}$ 会导致白钨矿中强烈的 Nb 富集, Nb 元素的含量和中稀土含量基本相近,且 Nb<sup>5+</sup>-Nd<sup>3+</sup>/∑REE 图解呈明显的正相关<sup>[38]</sup>。替代式 $\textcircled{3}$ 中允许所有稀土元素自由进入白钨矿,将继承原始成矿流体的稀土配分型式<sup>[39]</sup>。替代式 $\textcircled{4}$ 要求白钨

矿中比较富集 Mo 或者 Nb,且 Mo 和 Nb 呈现明显的负相关性特征<sup>[36]</sup>;由于该替代形式提出较晚,仍需要更多证据去证实其合理性。

白钨矿的稀土元素特征记录了成矿流体以及岩浆熔体的相关信息,白钨矿稀土总量和曲线的微小变化,反映了同源情况下流体可能经过不同途径的分异演化作用<sup>[40-42]</sup>。如 Song et al.<sup>[39]</sup>对斑岩-矽卡岩成矿系统的白钨矿进行了研究,发现水岩反应和流体混合控制了富钨成矿流体的演化途径以及白钨矿的沉淀过程。另外白钨矿轻稀土元素-中稀土元素-重稀土元素的三端元投图,可明确区分斑岩型钨矿、矽卡岩型钨矿、脉状金钨矿、石英脉状钨矿等,具有重要的找矿勘查指示意义<sup>[7,12]</sup>。但也有不少研究发现,在不同矿床、同一矿床甚至同一白钨矿颗粒中白钨矿的 REE 配分模式存在较大变化,总结认为影响该变化的因素有 4 个方面:①变化的水动力条件<sup>[27]</sup>;②多种替代机制共同作用<sup>[35]</sup>,③稀土元素分配系数<sup>[10]</sup>,④后期流体不均匀交代<sup>[43]</sup>。究竟哪一种因素对白钨矿稀土元素的不均匀分布特征影响更大?目前尚无明确结论,但无疑该问题制约着研究者们对白钨矿稀土元素组成特征的地质解释。

### 2.2 白钨矿 Eu 异常及其意义

稀土元素中 Eu 因为具有 Eu<sup>2+</sup>-Eu<sup>3+</sup> 变价而比较特殊,主流观点认为 Eu 异常是讨论白钨矿结晶化学条件的关键指示参数<sup>[9,12,35,44]</sup>。综合研究表明,影响白钨矿 Eu 异常的因素有以下 6 种认识:①热液流体中 Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> 比值<sup>[35]</sup>;②流体氧化还原环境的变化<sup>[13,35,45]</sup>;③成矿流体的遗传特征<sup>[46]</sup>;④流体 pH 值升降<sup>[46-47]</sup>;⑤流体-岩石相互作用<sup>[48]</sup>;⑥ Eu<sup>3+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>在白钨矿-流体中的不同分配系数<sup>[49]</sup>。无论以上 6 种因素哪种因素影响更多,在讨论 Eu 异常意义的过程中都需要考虑“Eu<sup>3+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>哪个更容易替代钙离子进入白钨矿晶体”这一关键问题。在这一问题的解答上存在两种截然相反的观点:观点 A 认为由于 Eu<sup>3+</sup>的离子半径(1.066)比 Eu<sup>2+</sup>(1.25)更加接近 Ca<sup>2+</sup>的半径(1.120),因此 Eu<sup>3+</sup>将优先进入白钨矿,正 Eu 异常代表氧化环境<sup>[50-51]</sup>;观点 B 认为根据矿物化学类质同象理论,当导价替代现象发生时, Eu<sup>2+</sup>更适合替代 Ca<sup>2+</sup>优先进入白钨矿,正 Eu 异常代表相对还原环境<sup>[9,35,39,44]</sup>。这种认识分歧的存在,一方面混淆了白钨矿 Eu 异常的意

义及其对钨矿成因的解释,另一方面也严重制约了白钨矿成因矿物学在白钨矿研究中的广泛应用。

### 2.3 白钨矿中微量元素 Mo, U, Sr 特征及其意义

微量元素 Mo。Mo 具有 3 种主要离子形式,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ , 其中  $\text{Mo}^{6+}$  与  $\text{W}^{6+}$  离子半径相近似( $r\text{W}^{6+} = 0.42\text{\AA}$  与  $r\text{Mo}^{6+} = 0.41\text{\AA}$ )、电价相同, 所以  $\text{Mo}^{6+}$  更容易替代 W 进入白钨矿晶格内, 并构成白钨矿-钨钙固溶体系列。白钨矿中 Mo 元素含量高低有如下意义: 其一, 白钨矿中 Mo 含量的升高将导致荧光特征由蓝色逐渐过渡到黄色<sup>[52]</sup>; 其二, 由变质型钨矿→脉状金钨矿→云英岩型钨矿→斑岩型钨矿→矽卡岩钨矿, 其白钨矿中 Mo 的含量呈现逐渐增高趋势<sup>[26, 53]</sup>; 其三, 白钨矿中 Mo 含量的高低受流体氧化-还原条件所控制<sup>[39, 54-55]</sup>。研究者对全球已发表的 35 个矿床的白钨矿数据进行对比总结, 发现 Mo 含量与 Eu 异常值呈现良好的负相关性, 证明了具有负 Eu 异常、富 Mo 特征的白钨矿形成于相对氧化的流体环境<sup>[39]</sup>。除  $\text{Mo}^{6+}$  之外, 目前认为 Mo 的另外一种离子  $\text{Mo}^{4+}$  主要以辉钼矿 ( $\text{MoS}_2$ ) 的形式存在, 但其是否也可以通过类质同象方式(比如替代 Ca)进入白钨矿晶格仍是未知。

微量元素 U。国内外关于铀在白钨矿中的研究工作甚少, 主要因为铀是强不相容元素, 通常容易在岩浆中富集, 以  $\text{U}^{4+}$  代替  $\text{Ca}^{2+}$  形式进入独居石、磷钇矿、榍石、细晶石等副矿物中, 只有被氧化为  $\text{U}^{6+}$  才能以络合物形式溶解随流体或热液运移。最近, Su et al.<sup>[56]</sup> 在研究广东大宝山钨钼矿床时首次发现了富铀白钨矿的存在, 铀含量最高可达  $4\ 800 \times 10^{-6}$ ; 作者认为该富 U 白钨矿从浅表强氧化流体中结晶出来, 其中 U 以  $\text{U}^{6+}$  通过替代  $\text{W}^{6+}$  的形式进入白钨矿晶格。众所周知, 华南不仅是世界钨锡矿著名产区, 也是我国重要的铀成矿省<sup>[57]</sup>, 钨与铀共生的矿床实例也不少, 比如广东石人峰钨铀矿、江西朱溪钨铀矿和竹山下铀(钨)矿等。因此, 大宝山富 U 白钨矿成因的深层意义是, 在广东大宝山矿区周围有形成独立铀矿的潜力<sup>[56]</sup>。但由于白钨矿中铀元素尚未引起研究者的关注, 相关研究甚少, 关于铀元素的替代机制、存在形式及其地质意义仍需深入开展工作。

微量元素 Sr。由于 Sr 的电荷和半径与 Ca 相似( $r\text{Ca}^{2+} = 1.12\text{\AA}$  与  $r\text{Sr}^{2+} = 1.26\text{\AA}$ ), 白钨矿可以在其晶体结构中容纳相当浓度的 Sr。已有工作对白

钨矿中 Sr 元素的研究有以下认识: 其一, 与岩浆活动关系密切的白钨矿普遍比变质成因白钨矿含有更低的 Sr 元素<sup>[36]</sup>, 研究者们认为斜长石及其他含钙副矿物的连续结晶带走了大量 Sr 元素, 导致岩浆热液成因白钨矿比较贫 Sr; 而变质流体或者晚期成矿流体在流经地壳变质火山岩或者沉积岩围岩时, 则会萃取大量的 Sr 元素进入白钨矿<sup>[58]</sup>。其二, 认为 Sr 含量是白钨矿形成深度的指示参数<sup>[59]</sup>, 比如在俄罗斯脉状金-钨矿床中, 随着深度的增加, 白钨矿内 Sr 的含量由 0.5%~1% 逐渐降低至 0.1%<sup>[59]</sup>。目前, 白钨矿中的 Sr 元素尚未被充分重视, Sr 元素在白钨矿中呈高显示度特征为利用 Sr 元素探讨钨矿形成深度、物质源区(Sr 同位素)、矿床类型以及矿床成因提供了可能性。

### 2.4 白钨矿同位素地球化学特征及其意义

稳定同位素  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$ 。在成矿过程中成矿溶液的物理化学条件在发生变化, 伴随这种变化, 不同世代矿物的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta^{13}\text{C}$  也存在差别, 因此白钨矿的碳、氧同位素组成的变化可以反映成矿流体的演化过程<sup>[60-61]</sup>。在 20 世纪 80 年代研究者们已经利用白钨矿的氧同位素讨论成矿流体的源区特征<sup>[60]</sup>, 研究表明岩浆热液相关白钨矿通常具有较高的  $\delta^{18}\text{O}$  值( $4 \sim 8.5$ )  $\times 10^{-3}$ , 晚期成因白钨矿具有较低  $\delta^{18}\text{O}$  值( $< 4 \times 10^{-3}$ )<sup>[62]</sup>。如江西大吉山钨矿床中白钨矿的  $\delta^{18}\text{O}$  可以划分为  $(4.2 \sim 5.5) \times 10^{-3}$  和  $-7.6 \times 10^{-3}$  两个区间<sup>[60]</sup>, 反映了早期岩浆流体(主成矿阶段)受地层建造水的混合而过渡到晚期成矿流体(碳酸盐阶段)的过程。曹志敏等<sup>[61]</sup> 对四川雪宝顶绿柱石-白钨矿矿床中的白钨矿研究表明流体包裹体中  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  值约为  $(-4.98 \sim -5.0) \times 10^{-3}$ , 显示成矿流体以地壳成因的岩浆流体为主。

放射性同位素(Sr - Nd, Sm - Nd, U - Pb)。进入 21 世纪后, 放射性同位素研究才开始在白钨矿上展开应用<sup>[24, 63-64]</sup>, 尤其是随着原位测试技术的普及, 白钨矿原位 Sr - Nd 同位素研究已经比较成熟<sup>[58]</sup>。如在安徽高家塆钨矿, 由中心斑岩型白钨矿向外过渡为矽卡岩白钨矿和围岩地层中脉状白钨矿, 其 Sr 同位素值亦呈逐渐降低趋势, Song et al.<sup>[39]</sup> 认为该趋势反映了地层围岩 Sr 同位素的逐渐混染过程。白钨矿的 Sm - Nd 同位素体系不仅可以定年, 而且其<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd 初始比值也可指示成矿流体的源区

特征<sup>[65-67]</sup>。刘善宝等<sup>[68]</sup>成功获得赣东北朱溪钨矿的白钨矿 Sm-Nd 同位素年龄为 $(144 \pm 5)$ Ma, 另外彭建堂等<sup>[69]</sup>将湘西渣滓溪钨锑矿白钨矿的  $\epsilon\text{Nd}(t)$  数据分为 2 组 $(-10.2 \sim -14.7$  和  $-3.79 \sim +0.01)$ , 指示晚元古代地层和冷家溪群的基性-超基性岩提供了物质来源。对比而言, 目前针对白钨矿的 U-Pb 和 He-Ar 同位素体系的研究尚较少。尽管少量学者认为白钨矿 Pb 同位素可以示踪<sup>[70]</sup>, 也可以用于白钨矿定年研究, 但由于很难获得理想数据, 应用还不广泛<sup>[71]</sup>。另外, 近年来白钨矿包裹体的稀有气体同位素组成的研究正在被研究者所关注<sup>[61]</sup>。孙晓明等<sup>[64]</sup>测定了云南大坪金矿白钨矿包裹体的惰性气体同位素组成, 发现其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  具有地幔流体和地壳流体混合特征, 表明成矿过程没有大气饱和水的参与。综合研究表明, 白钨矿放射性同位素的应用为探究钨矿床成岩、成矿物质的源区特征提供了方法支持。

## 2.5 白钨矿实验地球化学研究进展

在过去 20 年间, 实验地球化学获得了蓬勃发展, 其中高温高压实验地球化学已经成为热液金属矿床成矿作用研究的重要手段<sup>[72]</sup>。关于白钨矿的实验地球化学研究主要包括白钨矿溶解实验和白钨矿结晶模拟实验等 2 方面, 20 世纪末前后, 国内外部分学者已经对白钨矿在热液中的溶解度进行了试验<sup>[73-74]</sup>, 主流观点认为白钨矿在热液流体中的溶解度随温度压力的升高而增大, 且在流体临界状态下急剧变化, 为揭示热液成矿体系中白钨矿的沉淀机制提供了间接证据。相对比来说, 白钨矿结晶模拟实验对于认识白钨矿的结晶沉淀过程及其物理化学环境更为重要, 也是钨矿床研究的重点和难点<sup>[75]</sup>。

以往研究推测认为大量沉淀出白钨矿的流体需具备如下基本条件: ①流体中含有大量  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[76]</sup>; ②弱碱性还原环境<sup>[77]</sup>; ③  $\text{CO}_2$  逃逸<sup>[29, 78]</sup>; ④多元流体混合或流体沸腾<sup>[79-80]</sup>; ⑤温度  $700 \sim 150^\circ\text{C}$ , 压力  $150 \sim 20$  MPa; ⑥流体盐度  $1\% \sim 15\%$  NaCl<sup>[81-82]</sup>。以上认识是否是“沉淀条件”的真实反映? 解答这一问题的唯一办法是进行符合地质环境的结晶实验模拟研究。20 世纪末, 由于黑钨矿重要的工业地位, 研究者们更多进行的是黑钨矿的结晶实验或者结晶热力学计算<sup>[83-84]</sup>。但是, 关于白钨矿的结晶实验模拟十分有限, 只有少数研究者开展了白钨矿的结晶热力学

计算模拟, 张玉学和何其光<sup>[26]</sup>认为在岩浆演化及热液成矿过程中, 碱性组分不断增加, 尤其是斜长石普遍的钾化会释放大量 Ca 元素, 是促使白钨矿形成的最有利条件, 其硫逸度约为  $-9.5 \sim -14.5$ , 氧逸度约为  $-36 \sim -41.3$ 。Wood and Samson<sup>[75]</sup>的研究认为表明氯化物、氟化物、碳酸盐和磷酸盐对钨在流体中的运移影响很小, 白钨矿沉淀的条件是  $200 \sim 500^\circ\text{C}$ ,  $20 \sim 150$  MPa、盐度  $< 15\%$ 、中度酸性 pH 值 (约 7) 和中等氧逸度。遗憾的是, 迄今为止还没有矿床领域关于白钨矿结晶模拟实验的研究报道<sup>[74]</sup>, 尽管冶金或金属材料领域的研究者进行了大量白钨矿合成实验, 但因其实验条件不符合地质条件, 相应的实验成果无法为白钨矿成因矿物学研究提供借鉴。

## 2.6 典型钨矿床白钨矿矿物学特征: 高家垆、锡田、大宝山等钨多金属矿

我国钨矿床主要集中产于南岭地区, 近 10 年来, 江南古陆(长江中下游南缘)也有一系列大型矿床被发现<sup>[85-86]</sup>。其中, 安徽高家垆、湖南锡田、广东大宝山等 3 处大型钨-多金属矿床是产于江南古陆钨钼成矿带和华南钨锡成矿带上的典型矿床。多年的研究已经在含矿斑岩成因、物质来源、流体演化、成矿动力学背景等方面有了丰富的积累<sup>[85, 87-90]</sup>; 近期 Song et al.<sup>[39]</sup>、Liu et al.<sup>[41, 91]</sup> 和 Su et al.<sup>[56]</sup> 等利用白钨矿地球化学特征分别对高家垆、锡田、大宝山等 3 个钨矿床进行了矿床成因研究, 取得了重要进展。高家垆为斑岩-矽卡岩成矿系统, 其白钨矿稀土配分特征呈现重稀土亏损的右倾趋势, 且 Mo 元素含量变化较大, U 元素含量很低 (约  $1 \times 10^{-6}$ ); 稀土元素以  $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$  ( $\square\text{Ca}$  代表钙离子空格) 形式替代 Ca 进入白钨矿; 由斑岩型到角岩型到矽卡岩型, 白钨矿中稀土元素、微量元素、Sr 同位素呈现规律性的变化, 反映成矿流体从还原到氧化, 从一元到多元混合的变化过程。湖南锡田钨锡矿为石英脉-矽卡岩复合成矿系统, 识别出两类白钨矿, I 型白钨矿形成于封闭环境, 成矿流体以还原性岩浆流体为主; II 型白钨矿整体具中稀土亏损特征, 形成于构造-流体系统的开放环境; 稀土元素以  $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} = \text{REE}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$  和  $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$  ( $\square\text{Ca}$  代表钙离子空格) 两种形式替代 Ca 进入白钨矿晶格<sup>[91]</sup>。广东大宝山钨矿识别出 3 类白钨矿, I 型白钨矿含有高含量的 Sr, Mo, Nb, Ta 和 REEs,

轻稀土富集; II 型和 III 型白钨矿均中稀土富集和负铀异常特征, 其中 III 型白钨矿含有最高的 Mn, U, Th 含量; 稀土元素以  $\text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^{+}$  形式替代 Ca 进入白钨矿晶格, 而 U 以  $\text{U}^{6+}$  通过替代  $\text{W}^{6+}$  的形式进入白钨矿晶格<sup>[56]</sup>。

综合而言, 从 2008 年至今, 白钨矿成因矿物学相关的研究成果呈现爆发式增长, 正在为钨多金属矿成矿系统的成因研究提供重要支撑。

### 3 存在问题

目前国内外研究者愈来愈重视对白钨矿成因矿物学的研究, 但研究中存在的一些关键问题却正在制约着白钨矿研究在钨矿研究中的广泛应用, 需要尽快给予解决。核心问题如下:

(1) 关于白钨矿沉淀机制存在多种解释, 包括流体中需含大量  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[58]</sup>、弱碱性还原条件<sup>[77]</sup>、富  $\text{CO}_2$  等挥发性气体逃逸<sup>[22]</sup>、多元流体的混合<sup>[62]</sup>、温度-压力变化等等, 究竟哪一种或哪几种因素是白钨矿沉淀的主导机制? 该问题是揭露钨矿床精细成矿过程的基础。

(2) 变价元素 Eu、Mo、U 等进入白钨矿晶格的控制因素是什么? 以 Eu 元素为例, 目前有两种相反观点解答了“ $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  哪个更容易替代钙离子进入白钨矿晶体中”这一关键问题: 观点 A 认为  $\text{Eu}^{3+}$  将优先进入白钨矿; 观点 B 认为  $\text{Eu}^{2+}$  更适合替代  $\text{Ca}^{2+}$  优先进入白钨矿<sup>[35]</sup>。以上两种观点在 Eu 异常的解释上呈现截然相反的结论, 严重削弱了研究成果的科学性。

(3) 白钨矿晶体中存在稀土元素不均匀分布现象, 其深层意义是什么? 已有研究认为, 影响白钨矿中 REE 配分模式的因素主要有 4 个方面: 变化的水动力条件、多种替代机制共同作用、稀土元素分配系数、后期流体不均匀交代等, 究竟哪一种因素对白钨矿稀土元素的不均匀分布特征影响更大? 该问题是认识白钨矿稀土元素特征的主要困惑, 解决该困惑将积极扩展白钨矿地球化学特征在钨矿成因研究中的应用。

(4) 不同成因白钨矿的地球化学属性差异? 白钨矿可在多种钨-多金属矿床中普遍发育, 查明各种成因白钨矿的地球化学属性特征可为矿床类型的准确判别以及针对性的勘查找矿提供支持<sup>[12]</sup>, 具有重

要应用意义, 但目前来看该问题的研究尚处于起步阶段。

### 4 研究展望

近 20 年来, 国内外对钨矿床的研究可以分为 2 个主题, 其一是含矿岩浆的起源和演化, 其二是成矿流体的起源与演化。“含矿岩浆起源和演化”涉及到的基础研究意义重大, 研究者众多; 而“成矿流体的起源与演化”研究则相对薄弱, 以往大量工作已经间接揭露钨矿床的成矿流体特征, 包括温度、压力及气液相成分等<sup>[92-93]</sup>, 但仍然无法精细刻画成矿流体的物理-化学动力学过程。白钨矿成因矿物学的快速发展, 为直接探究该物理-化学动力学过程提供了契机<sup>[12, 39]</sup>。依据白钨矿所赋存的不同地质环境, 可将白钨矿可分为岩浆-热液成因(如江西阳储岭)、矽卡岩成因(如安徽百丈岩)、变质成因(如黑龙江羊鼻山)及表生成因(如江西铁石垅)等主要类型<sup>[85, 94]</sup>。其中每种类型白钨矿的地球化学特征均与其所赋存的地质环境具有特定的成因联系, 这种成因联系是国内外白钨矿研究的主要方向, 但目前却受制于研究者们关于白钨矿关键地球化学特征的多解性甚至矛盾性解释等问题。

建议未来研究须在以往研究的基础上, 针对关键性科学问题, 以国内典型钨多金属矿床为研究对象, 系统开展白钨矿结晶模拟实验及白钨矿成因矿物学研究, 以查明白钨矿地球化学特征与流体氧逸度、酸碱度、盐度等物理化学条件的定量联系, 并准确地查明特定地质环境中导致白钨矿沉淀的主要控制因素。如以上问题得到合理解决, 未来白钨矿成因矿物学研究可用于精确刻画同一成矿系统中富钨成矿流体的演化过程, 查明白钨矿地球化学特征对构造作用、变质作用、岩浆作用及表生作用的响应, 进而为区域钨矿勘查工作提供支持。

### 参考文献:

- [1] 林运淮. 白钨矿矿床类型及其地质特征[J]. 地质与勘探, 1982(6): 13-21.
- [2] 陈骏, Halls C., Stanley C.J. 湖南柿竹园钨-钼-铋-锡矿床中锡石的产状与成因[J]. 地质评论, 1992(2): 164-172+201.
- [3] 毛景文, 张作衡. 钨矿床研究态势[J]. 矿床地质, 1998, 17(增刊): 5-10.
- [4] 刘家军, 刘光智, 廖延福, 等. 甘肃寨上金矿床中白钨矿矿体的

- 发现及其特征[J].中国地质,2008(35):1113-1120.
- [5] 王汝成,朱金初,张文兰,等.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,2008(14):485-495.
- [6] 马东升.钨的地球化学研究进展[J].高校地质学报,2009(15):19-34.
- [7] Song, G.X., Qin, K.Z., Li, G.M., et al. 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*, 2014(99):303-317.
- [8] 张玉学,刘义茂,高思登,等.钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J].地球化学,1990(1):11-20.
- [9] 彭建堂,胡瑞忠,赵军红,等.湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学[J].地球化学,2005(2):115-122.
- [10] 刘焱,邓军,李潮峰,等.四川雪宝顶白钨矿稀土地球化学与 Sm-Nd 同位素定年[J].科学通报,2007,52(16):1923-1929.
- [11] 任云生,赵华雷,雷恩,等.延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因[J].岩石学报,2010(26):3720-3726.
- [12] Song, G.X., Qin, K.Z., Li, G.M., et al. Mesozoic magmatism and metallogeny in the Chizhou area, Middle-Lower Yangtze Valley, SE China: Constrained by petrochemistry, geochemistry and geochronology[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014(91):137-153.
- [13] Sun, K.K., Chen, B. Trace elements and Sr-Nd isotopes of scheelite: Implications for the W-Cu-Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 2017(102):1114-1128.
- [14] 林海清.中国钨矿选矿的百年变迁[J].中国钨业,2007(6):11-15.
- [15] 徐克勤,程海.中国钨矿形成的大地构造背景[J].地质找矿论丛,1987(3):1-7.
- [16] 谢桂青,胡瑞忠,赵军红,等.中国东南部地幔柱及其与中生代大规模成矿关系初探[J].大地构造与成矿学,2001(2):179-186.
- [17] 华仁民,李光来,张文兰,等.华南钨和锡大规模成矿作用的差异及其原因初探[J].矿床地质,2010(29):9-23.
- [18] Feng, C.Y., Wang, H., Xiang, X.K., et al. Late Mesozoic granite-related W-Sn mineralization in the northern Jiangxi region, SE China: A review[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018(195):31-48.
- [19] Li, W.S., Ni, P., Wang, G.G., et al. A possible linkage between highly fractionated granitoids and associated W-mineralization in the Mesozoic Yaogangxian granitic intrusion, Nanling region, South China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020(193):104314.
- [20] 祝新友,王京彬,王艳丽,等.浆液过渡态流体在矽卡岩型钨矿成矿过程中的作用——以湖南楠竹园钨锡多金属矿为例[J].岩石学报,2015(31):891-905.
- [21] 刘永超,李建康,赵正.利用热液金刚石压腔开展黑钨矿结晶实验的初步研究[J].地学前缘,2017(24):159-166.
- [22] 刘向冲,张德会.黑钨矿有效沉淀机制:CO<sub>2</sub> 逃逸[J].地质力学学报,2019(25):19-26.
- [23] Schmidt, C., Romer, R.L., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., et al. Partitioning of Sn and W between granitic melt and aqueous fluid[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020(117):103-263.
- [24] Voicu, G., Bardoux, M., Stevenson, R., M., J. Nd and Sr isotope study of hydrothermal scheelite and host rocks at Omai, Guiana Shield: implications for ore fluid source and flow path during the formation of orogenic gold deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 2000(35):302-314.
- [25] Song, G.X., Qin, K.Z., Li, G.M., et al. Geochronology and Ore-Forming Fluids of the Baizhangyan W-Mo Deposit in the Chizhou Area, Middle-Lower Yangtze Valley, SE-China[J]. *Resource Geology*, 2013, 63:57-71.
- [26] 张玉学,何其光.阳储岭斑岩钨钼矿床白钨矿特征及形成条件的研究[J].矿物学报,1985(38-42):101.
- [27] 彭建堂,张东亮,胡瑞忠,等.湘西渣滓溪钨锑矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义[J].地质论评,2010(56):810-819.
- [28] Li, C., Zhou, L.M., Zhao, Z. et al. In-situ Sr isotopic measurement of scheelite using fs-LA-MC-ICPMS[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018(160):38-47.
- [29] Wang, X.L., Qiu, Y., Lu, J.J., et al. In situ Raman spectroscopic investigation of the hydrothermal speciation of tungsten: Implications for the ore-forming process[J]. *Chemical Geology*, 2020(532):119-299.
- [30] 李胜荣.成因矿物学在中国的传播与发展[J].地学前缘,2013,20(3):46-54.
- [31] Anglin, C.D., Jonasson, I.R., Franklin, J.M. Sm-Nd dating of scheelite and tourmaline: Implications for the genesis of Archean gold deposits, Val d'Or, Canada[J]. *Economic Geology*, 1996(91):1372-1382.
- [32] 任云生,赵华雷,雷恩,等.延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因[J].岩石学报,2010(26):3720-3726.
- [33] 张玉学,刘义茂,高思登,等.钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J].地球化学,1990(1):11-20.
- [34] Nassau, K., Loiacono, G.M. Calcium tungstate-III: Trivalent rare earth substitution[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963(24):1503-1510.
- [35] Ghaderi, M., Palin, J.M., Campbell, I.H., et al. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia[J]. *Economic Geology*, 1999(94):423-437.
- [36] Zhao, W.W., Zhou, M.F., Williams-Jones, A.E. et al. Constraints on the uptake of REE by scheelite in the Baoshan tungsten skarn deposit, South China[J]. *Chemical Geology*, 2018(477):123-136.

- [37] Brugger, J., Etschmann, B., Pownceby, M., et al. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid - rock interaction in gold deposits[J]. *Chemical Geology*, 2008(257): 26 - 33.
- [38] Dostal, J., Kontak, D.J., Chatterjee, A.K.. 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*, 2009, 97(1): 95 - 109.
- [39] Song, G.X., Cook, N.J., Li, G.M., et al. Scheelite geochemistry in porphyry - skarn W - Mo systems: A case study from the Gaojiabang Deposit, East China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019(113): 103084.
- [40] Raimbault, L., Baumer, A., Dubru, M., et al. REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal conditions[J]. *American Mineralogist*, 1993(78): 1275 - 1285.
- [41] Liu, B., Li, H., Wu, Q.H., et al. Fluid evolution of Triassic and Jurassic W mineralization in the Xitian ore field, South China: Constraints from scheelite geochemistry and microthermometry[J]. *Lithos*, 2019(330 - 331): 1 - 15.
- [42] Choi, W., Park, C., Song, Y. Multistage W - mineralization and magmatic - hydrothermal fluid evolution: Microtextural and geochemical footprints in scheelite from the Weondong W - skarn deposit, South Korea[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020(116): 103219.
- [43] 张东亮, 彭建堂, 符亚洲, 等. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学[J]. *岩石学报*, 2012(28): 65 - 74.
- [44] Yuan, L.L., Chi, G.X., Wang, M.Q. et al. Characteristics of REEs and trace elements in scheelite from the Zhuxi W deposit, South China: Implications for the ore - forming conditions and processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019(109): 585 - 597.
- [45] Sun, K.K., Chen, B. Trace elements and Sr - Nd isotopes of scheelite: Implications for the W - Cu - Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 2017(102): 1114 - 1128.
- [46] Hazarika, P., Mishra, B., Pruseth, K.L. Scheelite, apatite, calcite and tourmaline compositions from the late Archean Hutti orogenic gold deposit: Implications for analogous two stage ore fluids[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016(72): 989 - 1003.
- [47] Raju, P.V.S., Hart, C.J.R., Sangurmath, P. Scheelite geochemical signatures by LA - ICP - MS and potential for rare earth elements from Hutti Gold Mines and fingerprinting ore deposits[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016(114): 220 - 227.
- [48] Sun, K.K., Chen, B., Deng, J. Ore genesis of the Zhuxi supergiant W - Cu skarn polymetallic deposit, South China: Evidence from scheelite geochemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019(107): 14 - 29.
- [49] Brugger, J., Maas, R., Lahaye, Y., et al. Origins of Nd - Sr - Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archean gold deposits, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 2002(182): 203 - 225.
- [50] Ding, T., Ma, D.S., Lu, J.J., et al. Garnet and scheelite as indicators of multi - stage tungsten mineralization in the Huangshaping deposit, southern Hunan province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018(94): 193 - 211.
- [51] Li, J.D., Li, X.F., Xiao, R. Multiple - stage tungsten mineralization in the Silurian Jiepai W skarn deposit, South China: Insights from cathodoluminescence images, trace elements, and fluid inclusions of scheelite[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019(181): 103898.
- [52] 陈思佳. 不同钨含量白钨矿的矿物学研究及其地质意义[D]. 福州: 福州大学, 2016: 1 - 76.
- [53] 聂利青, 周涛发, 张千明, 等. 安徽东顾山钨矿床白钨矿主微量元素和 Sr - Nd 同位素特征及其对成矿作用的指示[J]. *岩石学报*, 2017(33): 3518 - 3530.
- [54] Orhan, A. Evolution of the Mo - rich scheelite skarn mineralization at Kozbudaklar, Western Anatolia, Turkey: Evidence from mineral chemistry and fluid inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017(80): 141 - 165.
- [55] Wu, S.H., Mao, J.W., Ireland, T.R., et al. Comparative geochemical study of scheelite from the Shizhuyuan and Xianglushan tungsten skarn deposits, South China: Implications for scheelite mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019(109): 448 - 464.
- [56] Su, S.Q., Qin, K.Z., Li, G.M., et al. Cathodoluminescence and trace elements of scheelite: Constraints on ore - forming processes of the Dabaoshan porphyry Mo - W deposit, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019(115): 103183.
- [57] 胡瑞忠, 李朝阳, 倪师军, 等. 华南花岗岩型钨矿床成矿热液中  $\Sigma\text{CO}_2$  来源研究[J]. *中国科学(B辑)*, 1993, 23(2): 79 - 86.
- [58] Li, X.Y., Gao, J.F., Zhang, R.-Q., et al. Origin of the Muquayuan veinlet - disseminated tungsten deposit, South China: Constraints from in - situ trace element analyses of scheelite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018(99): 180 - 194.
- [59] 斯皮里多诺夫 S.M. 不同深度深成热液金矿床白钨矿的标型化学特征[J]. *地质科技动态*, 1999(9): 6 - 8.
- [60] 张国新, 谢越宁. 江西大吉山钨矿碳酸盐阶段白钨矿的氧同位素组成[J]. *地球化学*, 1989(1): 79 - 85.
- [61] 曹志敏, 任建国, 李佑国, 等. 雪宝顶绿柱石 - 白钨矿脉状矿床富挥发分成矿流体特征及其示踪与测年[J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 2002, 32(1): 64 - 72.
- [62] 陈超. 新疆忠宝钨矿地质特征、成因研究及外围预测[D]. 武汉: 中国地质大学, 2010: 73.
- [63] Kempe, U., Belyatsky, B., Krymsky, R., et al. Sm - Nd and Sr isotope systematics of scheelite from the giant Au(-W) deposit Muruntau (Uzbekistan): implications for the age and sources of Au mineralization[J]. *Mineralium Deposita*, 2001,

- 36(5):379-392.
- [64] 孙晓明,熊德信,王生伟,等.云南大坪金矿白钨矿惰性气体同位素组成及其成矿意义[J].岩石学报,2006(3):725-732.
- [65] Roberts, S., Palmer, M.R., Waller, L. Sm-Nd and REE characteristics of tourmaline scheelite from the Bjorkdal gold deposit, northern Sweden: evidence of an intrusion-related gold deposit[J]. *Economic Geology*,2006(101):1415-1425.
- [66] 王永磊,陈毓川,王登红,等.湖南渣滓溪 W-Sb 矿床白钨矿 Sm-Nd 测年及其地质意义[J].中国地质,2012(39):1339-1344.
- [67] Guo, Z.J., Li, J.W., Xu, X.Y., et al. Sm-Nd dating and REE Composition of scheelite for the Honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia, Northeast China[J]. *Lithos*,2016(261):307-321.
- [68] 刘善宝,刘战庆,王成辉,等.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].地质前缘,2017(24):17-30.
- [69] 彭建堂,张东亮,胡瑞忠,等.湘西渣滓溪钨矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球化学[J].地质学报,2008,82(11):1514-1521.
- [70] Eichhorn, R., H ll, R., Jagout, E., et al. Dating scheelite stages: A strontium, neodymium, lead approach from the Felhertal tungsten deposit, Central Alps, Austria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1997( 61):5005-5022.
- [71] 彭渤, FREI, R., 涂湘林.湘西沃溪 W-Sb-Au 矿床白钨矿 Nd-Sr-Pb 同位素对成矿流体的示踪[J].地质学报,2006(4):91-100.
- [72] 杨晓志.浅谈高温高压实验地球科学:方法和应用[J].矿物岩石地球化学通报,2015,34(3):509-525.
- [73] Malinin, S. D., and Kurovskaya, N. A. The solubility of scheelite in aqueous NaCl, CaCl<sub>2</sub>, and KCl solutions at 600~800°C and 2 kbar[J]. *Geochemistry International*,1993(30):76-88.
- [74] 赵斌,王声远,吴厚泽,等.高温高压实验地球化学[M].北京:科学出版社,1995:1-265.
- [75] Wood S A and Samson I M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH and NaCl. *Econ*[J]. *Geol*,2000,95(1): 143-182.
- [76] 刘英俊.论钨的成矿地球化学[J].地质与勘探,1982(1):17-25.
- [77] 尹晓燕.赣中聚源大型石英脉型白钨矿床成矿流体演化过程中钨的矿物学行为[D].南昌:东华理工大学,2019:1-15.
- [78] 任云生,雷恩,赵华雷,等.延边杨金沟大型白钨矿床流体包裹体特征及成因探讨[J].吉林大学学报(地球科学版),2010(40):764-772.
- [79] Burgess, R., Taylor, R.P., Fallick, A.E., et al. <sup>40</sup>Ar/<sup>16</sup>Ar laser microprobe study of fluids in different colour zones of a hydrothermal scheelite crystal from the Dae Hwa W-Mo mine, South Korea[J]. *Chemical Geology*,1992(102):259-267.
- [80] Lei, X.F., Duan, D.F., Jiang, S.Y., et al. Ore-forming fluids and isotopic (H-O-C-S-Pb) characteristics of the Fujianshan-Longjiaoshan skarn W-Cu-(Mo) deposit in the Edong District of Hubei Province[J]. *China. Ore Geology Reviews*,2018(102):386-405.
- [81] Zheng, Z., Chen, Y.J., Deng, X.H., et al. Fluid evolution of the Qiman Tagh W-Sn ore belt, East Kunlun Orogen, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*,2018(95):280-291.
- [82] Soloviev, S.G., Kryazhev, S.G., Dvurechenskaya, S.S. Genesis of the Maikhura tungsten-tin skarn deposit, Tajik Tien Shan: Insights from petrology, mineralogy, and fluid inclusion study[J]. *Ore Geology Reviews*,2019(104):561-588.
- [83] 赵斌,李维显,蔡元吉.黑钨矿、锡石、钨铁矿、细晶石、钨钼铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中钼、钨含量变化的实验研究[J].地球化学,1977(2):123-135,157-158.
- [84] Buhl, J.C., and Willgallis, A. On the hydrothermal synthesis of wolframite[J]. *Chemical Geology*,1985(48):93-102.
- [85] 宋国学,秦克章,李光明.长江中下游池州地区矽卡岩-斑岩型 W-Mo 矿床流体包裹体与 H, O, S 同位素研究[J].岩石学报,2010(26):2768-2782.
- [86] Mao, J.W., Xiong, B.K., Liu, J., et al. Molybdenite Re/Os dating, zircon U-Pb age and geochemistry of granitoids in the Yangchuling porphyry W-Mo deposit (Jiangnan tungsten ore belt), China: Implications for petrogenesis[J]. *mineralization and geodynamic setting. Lithos*,2017(286-287):35-52.
- [87] 王磊.粤北大宝山钨多金属矿床成矿模式与找矿前景研究[D].武汉:中国地质大学,2010:1-132.
- [88] Zhang, D.Y., Zhou, T.F., Yuan, F., et al. Petrogenesis and W-Mo fertility indicators of the Gaojiabang "satellite" granodiorite porphyry in southern Anhui Province, South China [J]. *Ore Geology Reviews*,2017(88):550-564.
- [89] 何苗,刘庆,侯泉林,等.湘东邓阜仙中生代花岗岩成因及对成矿的制约:锆石/锡石 U-Pb 年代学、锆石 Hf-O 同位素及全岩地球化学特征[J].岩石学报,2018,34(3):637-655.
- [90] Wang, X.S., Timofeev, A., Williams-Jones, A.E., et al. An experimental study of the solubility and speciation of tungsten in NaCl-bearing aqueous solutions at 250, 300, and 350°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2019(265):313-329.
- [91] Liu, B., Wu, Q.H., Li, H., et al. Fault-fluid evolution in the Xitian W-Sn ore field (South China): Constraints from scheelite texture and composition[J]. *Ore Geology Reviews*,2019(114):103140.
- [92] 王旭东,倪培,袁顺达,等.江西大吉山钨多金属矿床流体包裹体研究[J].矿床地质,2013(32):308-322.
- [93] 吴胜华,王旭东,熊必康.江西香炉山矽卡岩型钨矿床流体包裹体研究[J].岩石学报,2014(30):178-188.
- [94] 盛继福,陈郑辉,刘丽君,等.中国钨矿成矿规律概要[J].地质

学报, 2015(89):1038 - 1050.

## Advances and Prospects of Scheelite Genetic Mineralogy

SONG Guoxue<sup>1</sup>, XIONG Yuxin<sup>2</sup>

(1. Earth and Planetary Sciences College of Chinese Academy of Sciences University, Beijing 100049, China; 2. Shandong Institute of Geological Sciences, Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Natural Resources, Shandong Key Laboratory of Geological Processes and Resource Utilization in Metallic Minerals, Shandong Jīnan 250013, China)

**Abstract:** China is a large tungsten producing country with more than 60% of the world's tungsten resources. Scheelite reserves and mining capacity are the first in the world for a long time. As the most important industrial tungsten mineral in the world, scheelite can be widely developed in magmatic - hydrothermal tungsten polymetallic deposits, such as quartz vein type Au - W deposit, porphyry Cu - Mo - W deposit, skarn type deposit, vein Sn - W deposit. The crystal records important information, such as physical - chemical conditions of fluid evolution, migration and crystallization precipitation. It is an important genetic object of tungsten polymetallic deposits. In the past 20 years. The study of scheelite genetic mineralogy is playing a more and more important role in the study of scheelite. Especially in the last 10 years, the study of scheelite genesis revealed by scheelite genetic mineralogy has shown a rapid growth trend, and has become a hot spot of tungsten ore research at home and abroad. Research results of genetic mineralogy of scheelite in the past has been reviewed in this paper on tungsten polymetallic deposits (including rare earth element characteristics, trace element characteristics, radioisotope characteristics, stable isotope characteristics and experimental geochemistry of scheelite crystals). It is found that there are always multiple solutions or even contradictions about the key geochemical characteristics of scheelite when discussing the genesis of scheelite. The wide application of genetic mineralogy of scheelite in the study of tungsten ore is seriously restricted. In view of the above key problems. The corresponding scientific solutions have been put forward, and prospect of the development of scheelite genetic mineralogy in the future has been studied as well.

**Key words:** Scheelite; genetic mineralogy; rare earth elements; trace elements; experimental geochemistry; tungsten polymetallic deposit