

中国地质大学

研究生课程论文封面

课程名称：	高级矿床学
教师姓名：	吕新彪等
研究生姓名：	成凯得
研究生学号：	2201910069
研究生专业：	矿物学、岩石学、矿床学
所在院系：	资源学院
类别：	A. 博士
日期：	2020年5月24日

评 语

对课程论文的评语:

平时成绩:

课程论文成绩:

总 成 绩:

评阅人签名:

- 注: 1、无评阅人签名成绩无效;
2、必须用钢笔或圆珠笔批阅, 用铅笔阅卷无效;
3、如有平时成绩, 必须在上面评分表中标出, 并计算入总成绩。

什么导致了钨锡解耦矿化现象？

成凯得

2020 年 6 月 20 日

摘要

钨锡成矿存在的解耦（decoupling）现象常见但具体机制不明。内因是钨锡元素性质存在差异，成矿环境影响钨锡矿化。总结不同尺度下钨锡矿化解耦的特征，阐明其中蕴含的成矿环境及要素，对揭示解耦矿化现象的原因有重要帮助。不同尺度下钨锡矿化解耦，关键因素会有所变化，区域上更多以大地构造、源区地层、部分熔融条件等为主要制约因素。单个侵入体上，对岩浆性质便有了限定，演化过程中挥发分的参与和矿物赋存状态为主要制约因素。矿床尺度上，熔体流体的转化过程可能是导致解耦的主要原因，影响钨锡矿化的因素主要是影响钨锡元素分配系数的原因。当然更加微观的尺度，脉体中钨锡矿物的分布，锡石与黑钨矿形成的先后顺序等其中都蕴含钨锡解耦矿化的信息。

目录

1	研究背景及意义	3
1.1	钨锡元素性质	3
1.1.1	分配系数	3
1.1.2	赋存状态	4
2	钨锡矿化解耦现象	5
2.1	区域尺度	5
2.2	单个侵入体尺度	5
2.3	矿床尺度	5
3	钨锡矿床种类及含矿花岗岩	6
3.1	钨锡矿床成因分类	6
3.1.1	石英脉型	6
3.1.2	云英岩型	6
3.1.3	矽卡岩型	6
3.1.4	斑岩型	6
3.2	含矿花岗岩	6
3.2.1	含钨花岗岩	7
3.2.2	含锡花岗岩	7
4	可能原因与关键证据	7
4.1	岩浆性质	7
4.1.1	氧逸度	8
4.2	源区地层	8
4.3	源区熔融条件	8
4.4	挥发分的影响	8

1 研究背景及意义

钨矿是我国优势矿产资源，为保护和合理开发优势矿产资源，减少非法开采，贯彻严格的环境政策，我国连续十余年对钨矿的年开采总量进行限制。今天及能够预见的将来，世界钨矿产品供应仍将主要依靠中国的生产及出口。此前，陈郑辉等人^[1]和盛继福等人^[2]分别系统总结了我国锡矿和钨矿的成矿规律，划分出 44 个成锡带和 65 个成钨带，圈定出 19 个重要成锡矿区和 22 个重要钨矿集区。钨锡矿化的差异导致不同金属种类矿集区存在差异，不能一概而论。但是钨锡金属之间存在相似性和联系。研究钨锡解耦现象就是要解决何时将钨锡金属矿化统一起来，何时将两者矿化分而视之。另外，花岗岩相关的岩浆热液矿床提供了世界上九成以上的钨锡资源^[3]，钨锡解耦矿化现象能为更加完善岩浆热液演化过程。

1.1 钨锡元素性质

钨（Tungsten），化学符号为 W，原子序数为 74。钨元素主要赋存于大陆地壳中，在大陆地壳中的平均含量约为 1ppm^[4]。钨元素是典型的亲氧元素，钨的化合物有 +4 及 +6 两种价态，自然界中主要以 6 价钨氧化物出现。主要矿物有白钨矿 $CaWO_4$ 及黑钨矿 $(Fe, Mn)WO_4$ 。锡（Tin），原子序数 50，是主族金属元素。大陆地壳中的丰度约为 1.7ppm^[4]。

1.1.1 分配系数

钨锡元素在残余熔体及晶体之间的分配系数，流体与熔体间的分配系数均不同。

钨元素的流体-熔体分配数据与过去研究报告中在相似环境下倾向于留存于熔体或进入流体并不匹配。这种矛盾可能是由于实验误差导致的，误差中包含如锡与金属样品仓的合金化或随着温度的降低 W 的溶解度明显降低等^[5-7]。

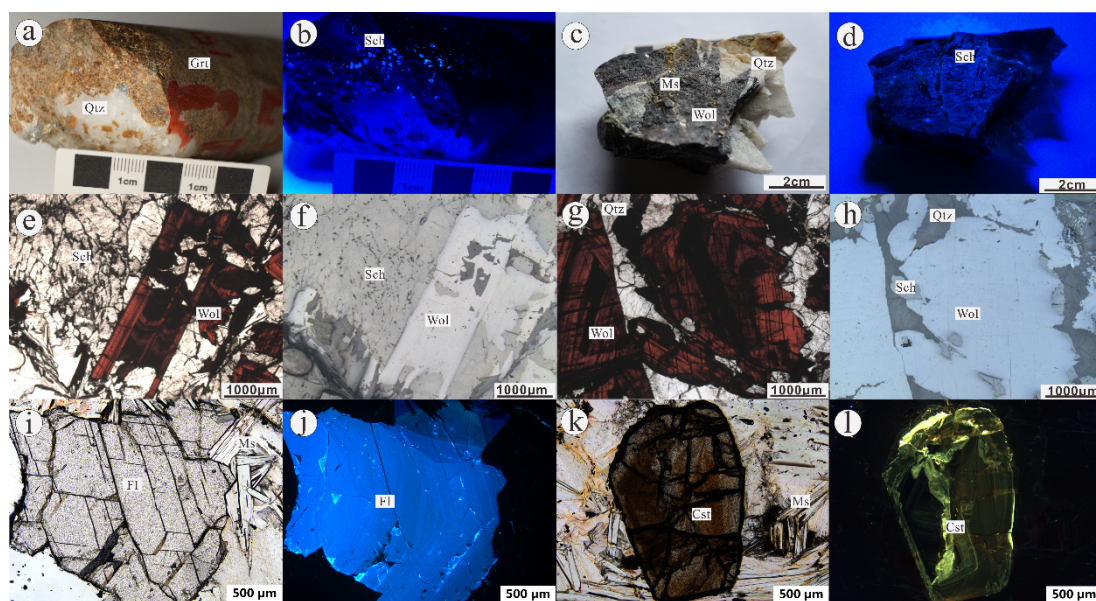


图 1: 珊瑚石英脉型钨矿床、汧坑石英脉型钨矿及朱溪砂卡岩型钨矿矿物照片 a 图为朱溪砂卡岩型钨矿石榴子石、石英及白钨矿共生岩芯照片，b 图紫外光下石榴子石间白钨矿颗粒发光现象；c 图为珊瑚石英脉型钨矿床黑钨矿晶体、石英及云母共生，d 图为白钨矿细脉在紫外光下发光；e 图为汧坑钨矿黑钨矿颗粒明显环带现象显微照片，f 图为反射光下黑钨矿形态显微照片；g、h 图为黑钨矿颗粒明显环带现象显微照片及反射光下黑钨矿形态显微照片；i、j 图为正常透射光下及阴极发光下的萤石显微照片；k、l 为正常透射光及阴极发光下的锡石照片。（Qtz: 石英，Sch: 白钨矿，Ms: 白云母，Fl: 萤石，Wol: 黑钨矿，Cst: 锡石，Grt: 石榴子石）

1.1.2 赋存状态

钨锡矿床主要的矿石矿物为黑钨矿、白钨矿及锡石¹。矿物晶体在花岗质熔体中的溶解度主要受到温度、熔体组分以及氧逸度的影响。锡石和黑钨矿可能出现在同一热液脉中，如广西珊瑚钨锡矿床。这与传统的观点一致，即 Sn-W 矿化是由岩浆流体形成的，其中锡和钨在过铝或准铝质花岗质熔体的析出热液中分离形成的^[8,3]。然而锡石和黑钨矿在钨锡矿床中却很少同时形成，这反映即使在同一脉状构造之中形成的黑钨矿与锡石也有可能是不同流体沉淀的。在珊瑚钨锡矿床中不同的脉中含有锡石数量不同，往往锡石产在特定的几条脉之中，并不是普遍于黑钨矿。石英细脉之中往往只有黑钨矿与硫化物的分布，锡石很少产在石英细脉之中。葡萄牙 Panasqueira 矿床中锡石先于黑钨矿形成，但是穿切脉中存在第二期锡石。瑶岗仙钨矿床中石英脉穿切早期云英岩脉²，我国大余地区茅坪及漂塘钨矿显示锡石矿化距离花岗岩更近。



图 2: 瑶岗仙石英黑钨矿脉穿插云英岩脉

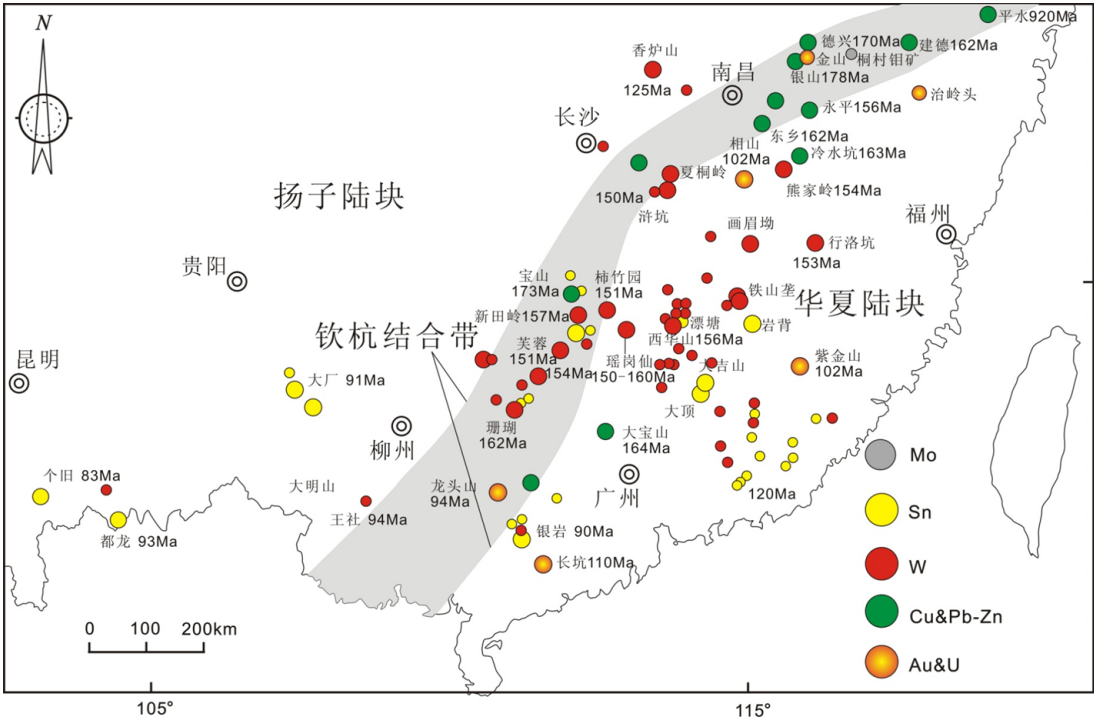


图 3: 南岭地区钨锡等金属矿床分布

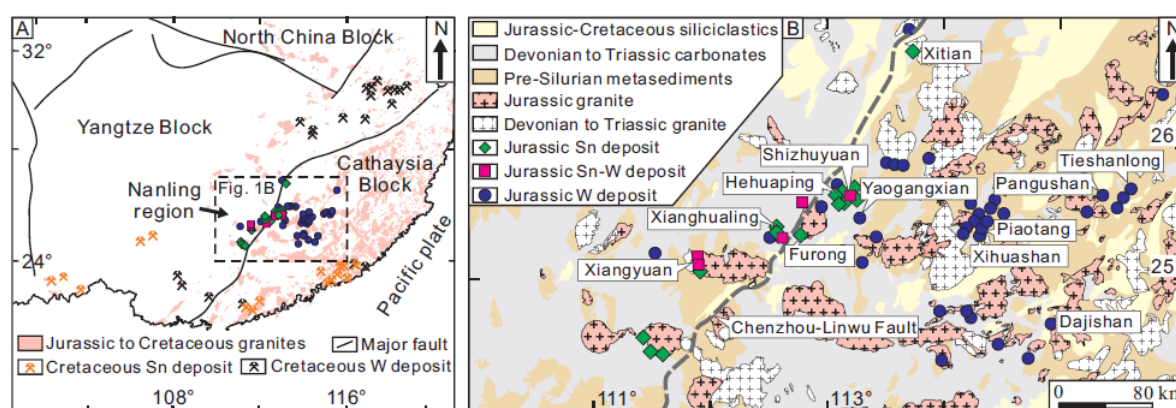


图 4: (A) 侏罗纪-白垩纪钨锡矿床及其伴生花岗岩在华南的位置 (B) 晚侏罗世 (160-150 Ma) 钨、锡、钨矿床及其伴生花岗岩的分布中国南方南岭地区。侏罗-白垩纪硅屑岩由砂岩、粉砂岩、砾岩、凝灰岩和较年轻的陆相红层, 而泥盆-三叠系主要为石灰岩, 泥灰岩和少量粉砂岩。前志留系包括板岩、千枚岩和片岩^[9]。

2 钨锡矿化解耦现象

锡 (Sn) 和钨 (W) 矿化都是与花岗岩密切有关的成矿作用。但是这两种金属在相同矿床中总是一种金属矿物比另一种金属矿物占优势。这种钨矿化与锡矿化的时空分离, 称为钨锡矿化解耦现象。钨锡两种金属的分离矿化现象在区域尺度, 岩浆岩侵入尺度, 钨锡矿床尺度上都有所体现^[10]。

2.1 区域尺度

在区域尺度上, W、Sn 矿化均呈现呈非均匀分布, 比如同一成矿域内欧洲瓦里斯坎造山带^[11] 或中国东南部南岭造山带内 W、Sn 矿化没有规律分布², 钨锡矿床分布受到多种因素影响, 可能与富集相关 W-Sn 元素原岩分布, 大地构造演化历史和地壳部分熔融状态有关^[12-14]。对某一区域的钨锡矿化解耦现象必须结合整个区域的地层、岩浆岩分布和构造历史进行综合分析, 才能得到合理的解释。

2.2 单个侵入体尺度

从单个侵入体角度来看, 一种元素富集程度比另一种元素高, 可能与分离结晶过程相关。分离结晶过程中相分离, 岩浆氧逸度变化及络合物都会影响两种元素的分离^[15,8,3,16]。同样的侵入体中可能产生不同的矿化, 不同的部位适宜钨锡矿化的环境也不尽相同。

2.3 矿床尺度

锡和钨富集于同一类型花岗岩中, 矿床产于同一成矿省份, 构造环境相似。然而, 这两种金属通常形成单独的矿床, 或者在单一矿床中一种金属比另一种金属占优势。矿床尺度上熔体与流体转化过程中及与围岩的相互作用可能会导致相同区域内的钨锡矿化有时空上的变化与差异^[17]。

王仙岭钨锡矿床位于湘南, 与芙蓉锡矿和柿竹园钨锡矿床相邻, 其钨锡资源储量均达到大型规模 (19 万吨 Sn 和 11 万吨 WO_3)。然而其钨锡却在矿区不同的空间位置单独成矿, 钨矿化主要为云英岩型和石英脉型产出于电气石花岗岩的顶部和内部的断裂带中少量产出于相邻地层中, 其中水源山云英岩-石英脉型钨矿床是矿区内钨成矿的典型代表。区内的锡矿化产出于岩体南部的泥盆石炭统的碳酸盐岩和碎屑岩地层中, 也被称为荷花坪锡矿矿化类型以矽卡岩型-锡石硫化物型为主。

3 钨锡矿床种类及含矿花岗岩

3.1 钨锡矿床成因分类

3.1.1 石英脉型

石英脉型矿床可分为黑钨矿-石英脉型矿床和锡石石英脉型矿床。矿体呈脉状产出，主要产于花岗岩突起外接触带围岩中，在矿脉两侧偶尔见云英岩化蚀变。脉体主要是由石英和矿石矿物组成。矿石矿物主要为黑钨矿和锡石，可含有绿柱石、辉钼矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿。脉石矿物以石英为主，伴有白云母、黄玉、方解石、绿泥石等^[19]。

3.1.2 云英岩型

云英岩型是钨锡矿床中的一种较为重要的类型，主要形成于岩浆晚期的岩浆-热液过渡阶段，岩浆期后热液流体在花岗岩体顶部被围岩屏蔽遮挡的情况下，使顶部晚期形成的花岗岩发生自蚀变作用，形成云英岩及钨锡矿化。矿体主要呈不规则团块状或包壳状产于花岗岩体顶部云英岩带中。云英岩主要矿物组成为石英、白云母、黑云母、黄玉、萤石、钾长石、钠长石、少量绿帘石、绿泥石、绿柱石、电气石、锆石、磷灰石、褐帘石、独居石。矿石矿物包括黑钨矿、白钨矿、锡石、辉钼矿、辉钨矿、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿和钛铁矿。云英岩型钨锡矿床往往与花岗岩型铌钽等稀有金属矿化共生，形成垂向分带性。典型的云英岩型矿床有湖南香花岭锡钨铌钽矿床、广西栗木锡铌钽矿床，以及湖南柿竹园深部云英岩矿体和江西洪水寨钨矿床等^[20]。

3.1.3 矽卡岩型

矽卡岩型钨锡矿床较为常见，该类型矿床的矿体主要呈似层状、透镜状及细网脉状产于花岗岩与碳酸盐岩地层的内、外接触带中，由含矿热液流体交代作用而形成。矽卡岩型钨锡矿化常与热液脉型、云英岩型矿化等共生。围岩蚀变类型主要为矽卡岩化、大理石化、硅化、斜长石化、钾长石化、白云母化、叶腊石化。主要脉石矿物为典型的矽卡岩矿物，矿石矿物包括白钨矿、辉钼矿、辉钨矿、锡石、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、雌黄铁矿、毒砂等。不同矿床矽卡岩型矿化的规模差别较大，与花岗岩及地层等的性质均有关。矽卡岩型钨锡矿床往往也伴生其他多金属组合。我国典型的矽卡岩型钨锡矿床包括湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床、内蒙古黄岗锡铁矿床等^[20]。

3.1.4 斑岩型

斑岩型钨锡矿床主要与次火山花岗质岩浆活动有关，矿体主要发育于花岗斑岩体内部及接触带附近。矿体平面上呈椭圆形，纵剖面上呈扁平透镜状、似层状。矿石构造以细脉浸染状为主，角砾状、块状构造次之。这类矿床一般品位低但规模大，通常岩体 F 含量高（含有萤石和黄玉）。矿石矿物主要为黑钨矿和白钨矿，还有辉钼矿、辉钨矿、锡石、黄铁矿、雌黄铁矿、磁铁矿、毒砂等。脉石矿物包括石英、长石、黑云母、白云母、黄玉、萤石。围岩蚀变以硅化、钾化、绢英岩化等为主，但蚀变分带性不及斑岩型铜矿床明显。我国典型的斑岩型钨锡矿床并不多见，其中斑岩型锡矿床有江西岩背锡矿床、广东银岩锡矿床等，斑岩型钨矿床有江西阳储岭钨钼矿床、广东莲花山钨矿床等^[20]。

3.2 含矿花岗岩

研究表明，锡和稀有金属花岗岩是多阶段演化形成的，只有经过充分分异演化的花岗岩才能形成锡和稀有金属矿床^[21]。以下主要以南岭地区花岗岩为例^[19]。

3.2.1 含钨花岗岩

含钨花岗岩 SiO₂ 含量最高, 平均为 75.19%。CaO/(K₂O+Na₂O) 比值较低, 平均为 0.09。ACNK 主要集中在 1.0 至 1.2 之间, 平均为 1.07。属于弱过铝质-强过铝质。高场强元素含量较高。含钨花岗岩 Y 和 Rb 明显富集, 重稀土富集, 负钨异常明显。

3.2.2 含锡花岗岩

该类花岗岩 TiO₂ 含量最高, 平均为 0.33%;CaO/(K₂O+Na₂O) 比值偏高, 平均为 0.17; ACNK 值集中于 0.9 至 1.0, 属于准铝质, 这种准铝质花岗岩多与锡矿化相关, 如花山, 骑田岭, 香花岭和王仙岭等岩体。岩石明显富集 Ce 和 Ba+Sr, Rb 含量偏低。Rb/Sr 值较低平均仅为 8.02。

Nb-Y 图解广泛用于区分花岗质岩石的类型及产出的构造背景^[22], 如5我国含钨花岗岩具有相对更高的 Y 含量, 而含锡花岗岩则具有相对更高的 Nb 含量, 分别落于不同的区域。含锡花岗岩显示出更强的 A 型亲缘性, 可能与板内的拉张环境关系更为密切。但统计范围较大、涵盖矿床较多、各矿床成岩的物质来源及所处的构造背景不尽相同, 也存在相当大的重叠区域。

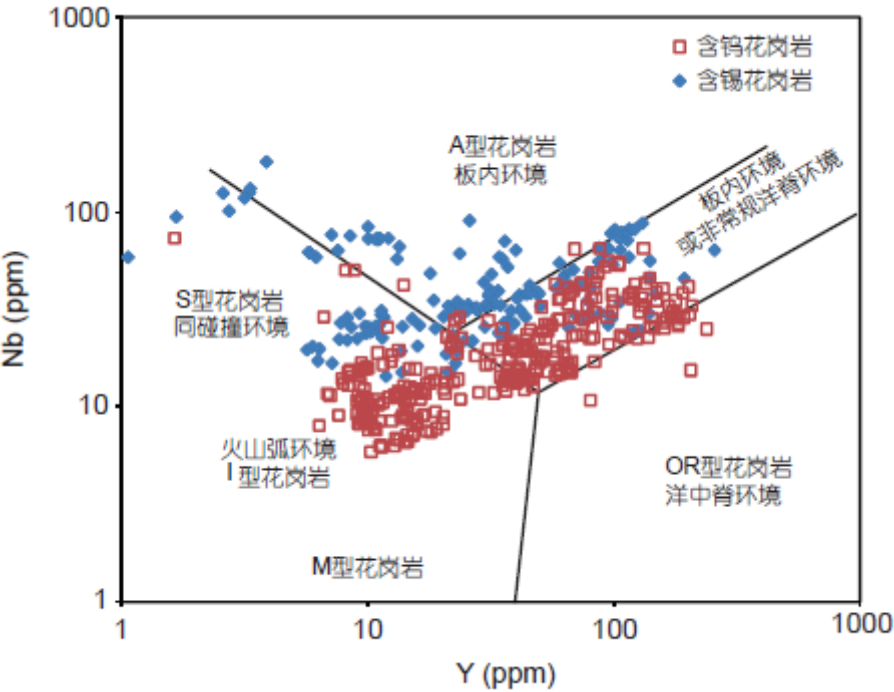


图 5: 我国主要含钨花岗岩和含锡花岗岩的 Y-Nb 关系图

4 可能原因与关键证据

虽然钨锡元素性质相似, 但究竟是什么原因导致钨锡成矿出现差异, 需要进一步限定和解释。地质学界目前初步提出了几种可能的控制因素; 钨锡花岗岩的岩浆性质不同; 源区地层钨锡含量不同; 源区的熔融条件不同。

4.1 岩浆性质

岩浆携带 W-Sn 含量本就存在差异, 但是对于 W-Sn 含量高低的界定还有讨论的空间。目前对含钨花岗岩及含锡花岗岩的区分, 主要在于是否有与其形成时代且空间上存在联系的钨锡矿床。

4.1.1 氧逸度

氧逸度对钨锡成矿的控制与钨锡的元素性质关系密切,锡在熔体中的价态受到氧逸度的控制,在氧化性熔体中,锡主要 Sn^{4+} 与 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 有着相似的离子半径,可以与其发生置换反应从而进入早期造岩矿物的晶格中(榍石、磁铁矿、角闪石、黑云母)。而在还原性的岩浆中,锡主要为 Sn^{2+} ,有着较大的离子半径,难以进入早期造岩矿物的晶格中,使得锡趋向于在晚期的残余熔体中富集,所以富锡花岗岩往往为高分异的还原性(钛铁矿系列)花岗岩。然而,钨在花岗质熔体中主要为,氧逸度对其影响较小,因此钨矿化既可与还原性(钛铁矿系列)的花岗岩有关,也可与氧化性(磁铁矿系列)的花岗岩有关^[23]。北美科迪勒拉山中的含钨花岗岩及含锡花岗岩的研究^[24]提出与钨矿相关的花岗岩通常具有中等的演化程度。

4.2 源区地层

源区地层原始钨锡含量可能是导致岩浆中钨锡元素存在差异的根本原因。但是地层数据由于长时间没有系统的研究和更新,这也是需要进一步研究的方向。4中南岭地区地层分布,但是表面与基底的元素含量存在差异,研究基底元素含量存在难度,这也是该项研究,紧张较为缓慢的原因。

4.3 源区熔融条件

无水熔融是由含水矿物如白云母、黑云母和角闪石的分解所控制的^[25]。在泥质岩石中,由白云母分解而形成的熔体数量取决于白云母的比例^[25-26],在Ca和Na含量较低的变质程度强烈的沉积岩中,其含量可能较高^[27]。黑云母分解熔化需要更高的温度^[25,28],只有地幔的热量输入才有可能^[29]。

Sn和W在部分熔融过程中的行为是由于其赋存状态的稳定性和Sn和W再分配至熔体中矿物。就是取决于部分熔融条件和残余体的矿物组合。现有证据表明黑云母比白云母更容易吸收锡,因此,只要黑云母在残余熔体中稳定存在,低温熔体就会丢失锡^[30-31]。因此,在低温熔融过程中,锡优先保留在残余熔体中^[27],并且锡元素再分配入黑云母的程度可能比钨元素要大得多。由此得到,锡、钨矿床的区域分离可能是由于相应花岗岩原岩熔融温度的差异造成的^[9]。

4.4 挥发分的影响

岩浆-热液过程中,挥发分(如F,Cl,B,P等)对钨锡的分配、迁移及富集有重要的影响。产生这种影响的原因是挥发分降低熔体的粘度及固相线温度,并且参与钨锡络合物的形成,有利于钨锡元素在岩浆演化过程中强烈分配进入残余熔体,并且最终分配进入流体中^[32]。但是不同种类及不同组成的混合挥发份对钨锡分配的影响仍处于研究之中。对流体和熔体包裹体的分析表明岩浆熔体分离热液的Cl离子浓度控制着流体-熔体中元素的分配,特别是对锡元素分配具有重要影响^[33]。正因如此,Cl离子浓度也就控制了热液中钨锡元素的比值。Zajacz等^[34]结论是钨、锡元素一般在熔体至热液分离时均倾向于进入热液体系,并且锡和钨的流体-熔体分配系数随含氯量的增加而逐渐上升,锡元素相应分配系数会随过铝质熔体熔融程度而降低。然而流体-熔体分离实验研究不支持岩浆-热液转化阶段锡元素进入热液体系中^[35]。取而代之的是现有数据表明锡元素更倾向于存留在熔体之中。另外,通过对流体-熔体分配系数的对比,说明了钨矿与锡矿金属在矿床规模上的分异和分带,以及不同的主矿化方式。最初,锡元素可以以锡石或黑云母中类质同象形式从花岗岩熔体中析出。之后含氯岩浆后期的析出可有效地将锡从花岗岩或侵入的围岩中迁移出来,但由于流体与长石的反应(云英岩化),导致流体只能在较短的距离内输送Sn。与长石或与围岩的反应将会导致锡石的沉淀并且形成云英岩化。钨被分配到岩浆流体中,随着岩浆流体的侵入而逐渐丢失,因为云英岩化反应并不会使钨矿化。故钨元素可以被运离到远离侵入体的位置,沉淀于含白钨矿的矽卡岩中,沉淀于石英-黑钨矿脉中^[10]。现实钨锡矿床中,常有萤石及电气石伴生,这也在一定程度上说明,挥发分可能在成矿作用中发挥的作用。

参考文献

- [1] 陈郑辉, 王登红, 盛继福, 等. 中国锡矿成矿规律概要[J]. 地质学报, 2015, 89(6):1026-1037.
- [2] 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(6):1038-1050.
- [3] LEHMANN B. Metallogeny of tin: volume 32[M]. [S.l.]: Springer, 2006.
- [4] RUDNICK R, GAO S. Composition of the continental crust[J]. The crust, 2003, 3:1-64.
- [5] KEPLER H, WYLLIE P J. Partitioning of cu, sn, mo, w, u, and th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-h₂o-hcl and haplogranite-h₂o-hf[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1991, 109(2):139-150.
- [6] WOOD S A. Experimental determination of the solubility of wo₃(s) and the thermodynamic properties of h₂wo₄(aq) in the range 300–600°C at 1 kbar: Calculation of scheelite solubility[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1992, 56(5):1827-1836.
- [7] SCHÄFER B, FRISCHKNECHT R, GÜNTHER D, et al. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using la-icp-ms analysis of synthetic fluid inclusions in glass[J]. European Journal of Mineralogy, 1999, 11(3):415-426.
- [8] HEINRICH C A. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition[J]. Economic Geology, 1990, 85(3):457-481.
- [9] YUAN S, WILLIAMS-JONES A E, ROMER R L, et al. Protolith-Related Thermal Controls on the Decoupling of Sn and W in Sn-W Metallogenic Provinces: Insights from the Nanling Region, China[J/OL]. Economic Geology, 2019, 114(5):1005-1012[2020-06-19]. <https://pubs.geoscienceworld.org/segweb/economicgeology/article/114/5/1005/572752/ProtolithRelated-Thermal-Controls-on-the>. DOI: 10.5382/econgeo.4669.
- [10] SCHMIDT C, ROMER R L, WOHLGEMUTH-UEBERWASSER C C, et al. Partitioning of sn and w between granitic melt and aqueous fluid[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 117:103263.
- [11] STEPHAN T, KRONER U, ROMER R L, et al. From a bipartite gondwana shelf to an arcuate variscan belt: The early paleozoic evolution of northern peri-gondwana[J]. Earth-science reviews, 2019.
- [12] SATO K. Sedimentary crust and metallogeny of granitoid affinity: Implications from the geotectonic histories of the circum-japan sea region, central andes and southeastern australia[J]. Resource Geology, 2012, 62(4):329-351.
- [13] CHEN J, WANG R, ZHU J, et al. Multiple-aged granitoids and related tungsten-tin mineralization in the nanling range, south china[J]. Science China Earth Sciences, 2013, 56(12):2045-2055.
- [14] JINGWEN M, YANBO C, MAOHONG C, et al. Major types and time-space distribution of mesozoic ore deposits in south china and their geodynamic settings[J]. Mineralium Deposita, 2013, 48(3):267-294.
- [15] ISHIHARA S. The ilmenite-series and magnetite-series granitic rocks: Mining geology, v. 27[J]. 1977.

- [16] CHENG Y, SPANDLER C, CHANG Z, et al. Volcanic-plutonic connections and metal fertility of highly evolved magma systems: A case study from the herberton sn-w-mo mineral field, queensland, australia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 486:84-93.
- [17] 严宸. 矿床尺度的钨锡解耦机制研究[D]. [出版地不详]: 中国地质大学 (北京), 2019.
- [18] 侯茂松, 田旭峰, 何战胜, 等. 湖南郴州水源山矿区风化残坡积粘土型钨矿地质特征及成因[J]. *华南地质与矿产*, 2015(2):64-69.
- [19] 陈骏, 陆建军, 陈卫锋, 等. 南岭地区钨锡铌钽花岗岩及其成矿作用[D]. [出版地不详: 出版者不详], 2008.
- [20] 蒋少涌, 赵葵东. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展[J]. *中国科学*, 2020.
- [21] BADANINA E V, VEKSLER I V, THOMAS R, et al. Magmatic evolution of li-f, rare-metal granites: a case study of melt inclusions in the khangilay complex, eastern transbaikalia (russia)[J]. *Chemical Geology*, 2004, 210(1-4):0-133.
- [22] A. P J, W. H N B, G. T A. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks[J]. *Journal of Petrology*, 1984(4):4.
- [23] BLEVIN P L, CHAPPELL B W. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern australia[J]. *Earth Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 1992, 83(1-2).
- [24] MIDDELAAR W T V, KEITH J D. Mica chemistry as an indicator of oxygen and halogen fugacities in the cantung and other w-related granitoids in the north american cordillera[J]. 1990.
- [25] CLEMENS J, VIELZEUF D. Constraints on melting and magma production in the crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 86(2-4):287-306.
- [26] LE BRETON N, THOMPSON A B. Fluid-absent (dehydration) melting of biotite in metapelites in the early stages of crustal anatexis[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1988, 99(2): 226-237.
- [27] WOLF M, ROMER R L, FRANZ L, et al. Tin in granitic melts: The role of melting temperature and protolith composition[J]. *Lithos*, 2018, 310:20-30.
- [28] SCHMIDT M W, VIELZEUF D, AUZANNEAU E. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 228(1-2): 65-84.
- [29] CLARK C, FITZSIMONS I C, HEALY D, et al. How does the continental crust get really hot?[J]. *Elements*, 2011, 7(4):235-240.
- [30] CHAPPELL B, WHITE A, WYBORN D. The importance of residual source material (restite) in granite petrogenesis[J]. *Journal of Petrology*, 1987, 28(6):1111-1138.
- [31] SIMONS B, ANDERSEN J C, SHAIL R K, et al. Fractionation of li, be, ga, nb, ta, in, sn, sb, w and bi in the peraluminous early permian variscan granites of the cornubian batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation[J]. *Lithos*, 2017, 278:491-512.

- [32] MANNING D A, HENDERSON P. The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1984, 86(3):286-293.
- [33] AUDÉTAT A, GÜNTHER D, HEINRICH C A. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusion la-icp-ms evidence from the mole granite, australia[J]. Economic Geology, 2000, 95(8):1563-1581.
- [34] ZAJACZ Z, HALTER W E, PETTKE T, et al. Determination of fluid/melt partition coefficients by la-icpms analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(8):2169-2197.
- [35] NEKRASOV Y S, VASYUKOVA N, ZAGOREVSKII D, et al. Mass spectrometry of π -complexes of transition metals: Xvii. ion-molecule reaction products in mass spectra of mixtures of π -cyclopentadienyl- and π -arenemetal carbonyls with aromatic and heterocyclic compounds[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1980, 201(2):433-436.