2018 年 10 月，第 24 卷，第 5 期，645–657页
October 2018，Vol. 24，No.5， pp. 645–657

高 校 地 质 学 报
Geological Journal of China Universities

DOI: 10.16108/j.issn1006–7493.2018002

湖南香花岭矽卡岩中锡的矿物学行为与成矿过程

余雪戈，饶 灿*，王吴梦雨，林晓青，覃莉茜

浙江大学 地球科学学院，杭州 310027

摘要：湖南香花岭矽卡岩型锡矿床是南岭地区一个重要的锡多金属矿床，发育有丰富的含锡矿物。在野外和显微镜下观察基础上，文章利用电子探针技术系统分析了香花岭矽卡岩中含锡矿物的矿物学特征，探讨了锡的成矿过程、成矿流体以及锡的来源。研究结果表明，香花岭矽卡岩中含锡矿物由锡矿物（锡石、尼日利亚石、孟宪民石等）和富锡矿物（韭闪石、尖晶石、葡萄石、塔菲石等）组成。锡的成矿有三个阶段：矽卡岩早阶段，Sn进入尖晶石、韭闪石等造岩矿物中，形成富锡矿物；氧化物阶段，锡矿物如锡石、尼日利亚石、孟宪民石等逐渐晶出；晚期热液阶段，早期含锡矿物热液蚀变原位析出锡石，或富Sn热液交代早期矿物形成了富锡环边。矽卡岩中成矿流体富含F，CO_2，Li等挥发组分，控制了Sn的富集、迁移、结晶等过程。香花岭矽卡岩中Sn根本上来源于地层，锡的成矿过程反映了Sn在地壳中的地球化学循环过程。

关键词：含锡矿物；锡的成矿过程；矽卡岩；香花岭

中图分类号：P618.44　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1006–7493（2018）05–0645–13

Mineralogical Behavior and Metallogenic Process of Sn in the Xianghualing Skarn, Hunan Province

YU Xuege, RAO Can*, WANG-WU Mengyu, LIN Xiaoqing, QIN Lixi

School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: Xianghualing tin deposit is one of the most important tin-polymetallic deposits in Nanling Region, and hosts abundant Sn-bearing minerals. In this paper, the mineralogical characteristics of Sn-bearing minerals from the Xianghualing skarn were systematically analyzed by electron microprobe technology, in combination with microscopic and field observations, with the aims to reveal metallogenic processes, fluids features, and origin of Sn. The results of this study show that (1) Sn-bearing minerals in the Xianghualing skarn include Sn minerals (cassiterite, nigerite, mengxianminite etc.) and Sn-rich minerals (pargasite, spinel, prehnite, taaffeite etc.); (2) Three stages of Sn mineralization were distinguished: during the early skarn stages, Sn entered into the structures of spinel, amphibole, and other rock-forming minerals, leading to the formation of Sn-rich minerals; Sn minerals (cassiterite, nigerite, mengxianminite etc.) gradually crystallized during the oxidation stages, and in the hydrothermal stages early Sn-bearing minerals experienced hydrothermal alteration with local precipitation of cassiterite, and/or the formation of minerals with Sn-rich rims by Sn-rich fluids; (3) hydrothermal fluids are enriched in F, CO_2 and Li, which controlled the processes of enrichment, transport, and crystallization of Sn, and (4) Sn in the Xianghualing skarn was fundamentally derived from the ambient strata, and the metallogenic processes of Sn reflect a geochemical circulation of Sn in Earth Crust.

Key words: Sn-bearing minerals; metallogenic processes of Sn; skarn; Xianghualing

Corresponding author: RAO Can, Associate Professor, E-mail: canrao@zju.edu.cn

收稿日期：2018-01-01；**修回日期：**2018-02-06

基金项目：国家自然科学基金项目（41472036；41772031）资助

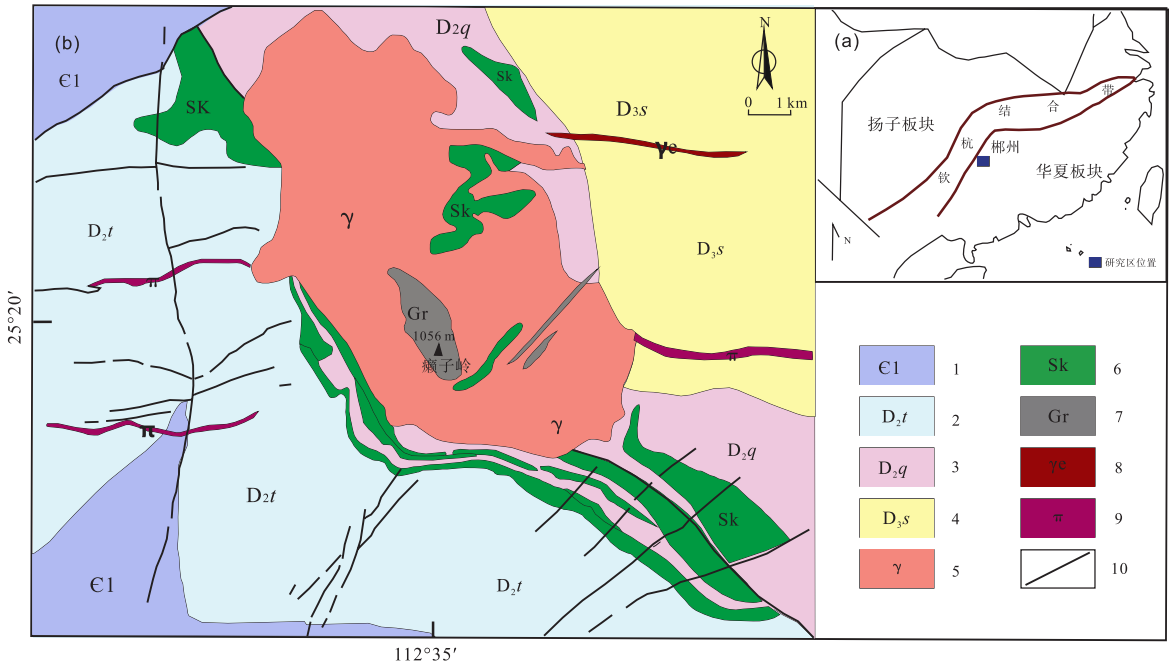
作者简介：余雪戈，1994年生，硕士研究生，矿物学、岩石学、矿床学专业；E-mail: 21538024@zju.edu.cn

***通讯作者：**饶灿，男，副教授，从事稀有金属矿物学研究；E-mail: canrao@zju.edu.cn

南岭地区位于扬子和华夏两大地块的结合部，是我国重要的W–Sn多金属成矿带。该地区锡的成矿与花岗岩的含矿性、结晶分异作用以及后期流体的热液蚀变作用密切相关（毛景文等，2007；朱金初等，2008）。锡主要赋存于花岗岩以及后期蚀变部位或周围的矽卡岩中，黑云母、榍石、磁铁矿等原生含锡矿物在后期蚀变阶段逐渐析出锡石（Zhao et al.，2005；王汝成等，2008，2011；于阿朋等，2010；Wang et al.，2013；Xie et al.，2015）。晚期花岗质岩浆或热液与碳酸盐岩围岩发生反应可形成含锡矽卡岩，如香花岭矽卡岩（钟江临和李楚平，2006）、柿竹园矽卡岩（Lu，2003）等。因此，锡的成矿主要是在花岗质岩浆–热液过程和花岗质岩浆/热液与碳酸盐岩系统反应过程中得以富集、迁移与结晶的，如：南岭地区香花岭、柿竹园、瑶岗仙、界牌岭等矽卡岩型锡矿床。湖南香花岭矽卡岩型锡矿床是南岭地区的一个以锡为主的大型多金属矿床。前人对香花岭矽卡岩进行了岩石学（Xiong et al.，2002；邱瑞照等，2003；朱金初等，2011）、矿物学（黄蕴慧等，1988；Aleksandrov and Senin，2002）、年代学（Yuan et al.，2007，2008）和地球化学（周涛等，2008；袁顺达等，2008）等方面的系统研究，同时也发现了香花石（彭志忠等，1964）、锂铍石（黄蕴慧等，1988）、孟宪民石（Rao et al.，2017）等新矿物以及塔菲石、尼日利亚石、日光榴石、氟硼镁石等罕见矿物。本文通过对湖南香花岭矽卡岩中含锡矿物进行了详细的矿物学研究，分析锡在成岩成矿过程中的富集、迁移、结晶过程，揭示锡在岩浆—热液以及岩浆/热液与碳酸盐岩反应过程中的地球化学循环。

1 矿床地质特征

湖南香花岭矽卡岩型锡矿床位于扬子板块和华夏板块之间钦杭结合带的中段（图1a），即NE向郴（州）–临（武）深大断裂带与SN向耒（阳）–临（武）断裂带交汇部位，总体为一区域伸展作用背景下岩浆底辟上隆形成的NE向构造–岩浆穹隆（袁顺达等，2008）。区内地层出露较完整，穹隆核部为寒武系浅海相类复理石建造，其余为泥盆系中统跳马涧组（D_2t）、泥盆系中统棋梓桥组（D_2q）、上统佘田桥组（D_3s）、石炭系和二叠系地层；岩石以砂岩、砂页岩、灰岩、白云质灰岩、



1，寒武系下统；2，泥盆系中统跳马涧组；3，泥盆系中统棋梓桥组；4，泥盆系上统佘田桥组；5，癞子岭花岗岩；6，矽卡岩；7，云英岩；8，香花岭岩；9，花岗斑岩；10，断层

图1 香花岭锡矿地质略图（据钟江临和李楚平，2006，略作简化和修改）

Fig. 1 Geological sketch of the Xianghualing tin deposit

白云岩为主（罗卫等，2010）。该区内岩浆活动强烈，出露的岩体以癞子岭岩体（2.2 km^2）为主（图1b）。癞子岭岩体呈岩株状沿NE向和NW向断裂的交汇处侵入寒武系、泥盆系地层中，其锆石U-Pb年龄为155~154 Ma（朱金初等，2011），为燕山早期花岗岩。癞子岭花岗岩岩体具有明显的垂直分带现象，自下而上分别为黑鳞云母花岗岩带、浅色花岗岩（二云母花岗岩和锂白云母花岗岩）带、钠长石花岗岩带、云英岩带和顶部块状石英和黄玉伟晶岩带（朱金初等，2011）。

香花岭矽卡岩锡矿体主要分布于癞子岭岩体南西缘与跳马涧组接触带上，以及跳马涧组与寒武系不整合面中，受NW和NE向断裂构造控制。锡矿体常呈似层状、透镜状，其产状与围岩产状一致，形态受围岩控制。矿石类型主要有锡石-毒砂-磁黄铁矿型，其次为锡石-磁黄铁矿型、含锡闪锌矿-方铅矿型等（袁顺达等，2008）。锡石品位最高可达80%（张德全和王立华，1988）。矿石矿物主要有锡石、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等；脉石矿物主要有符山石、石榴子石、金云母、萤石、方解石等。围岩蚀变出现了碳酸盐化、绿泥石化、矽卡岩化、大理岩化及硅化等。香花岭矽卡岩中锡石U-Pb年龄和白云母^{40}Ar-^{39}Ar年龄分别为157±6 Ma和154±1.1 Ma（Yuan et al.，2007，2008）。

2　样品与分析方法

本文研究的矽卡岩样品采自癞子岭花岗岩体北东侧与泥盆系中统棋梓桥组白云岩和白云质灰岩的接触带。将样品磨制成薄片后利用光学显微镜进行详细的岩相学观察，然后利用电子探针进行背散射电子图像观察，并进行矿物化学成分定量分析。矿物化学成分测定与电子背散射图像观察是在浙江大学地球科学学院电子探针实验室完成，所用仪器型号为岛津EMPA-1720H。定量化学成分分析的工作条件：加速电压15 kV，加速电流20 nA，束斑直径小于1 μm，所有测试数据都进行了ZAF3处理，元素的特征峰测量时间为10 s，背景测量时间为10 s。所用标样：钠长石（Si）、正长石（K）、普通角闪石（Na，Mn，Al，Ti，Fe）、镁橄榄石（Mg）、磷灰石（F，Ca）、锡石（Sn）、白钨矿（W）、闪锌矿（Zn）。锡石、孟宪民石、尼日利亚石、尖晶石、塔菲石、角闪石、葡萄石的晶体化学式分别以2，26，24，4，16，23，22个氧原子为基础计算，塔菲石中Be的含量和角闪石、尼日利亚石、葡萄石中H_2O的含量根据晶体化学计算所得。

3　矽卡岩的岩相学特征

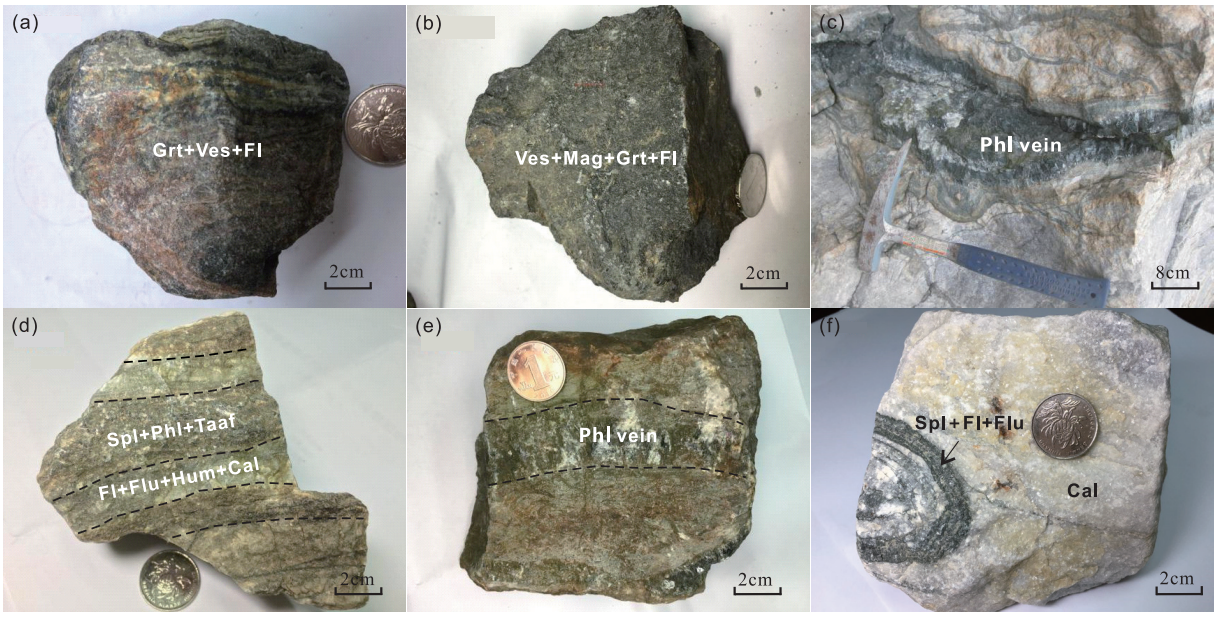
由于香花岭锡矿开采程度较高，野外观察已难以识别出矽卡岩的典型分带特征。根据前人资料（黄蕴慧等，1988）及样品矿物组合特征，将香花岭矽卡岩划分为三种类型（表1）：石榴子石-符山石型矽卡岩（Ⅰ型）、磁铁矿型矽卡岩（Ⅱ型）和条纹状矽卡岩（Ⅲ型），它们距花岗岩体距离依次增加。Ⅰ型矽卡岩常呈不连续的薄层状分布于癞子岭花岗岩体与白云质灰岩接触面上，Ⅱ型矽卡岩位于Ⅰ型矽卡岩的外围或直接与花岗岩接触，Ⅲ型矽卡岩主要位于远离岩体的外接触带，也常常叠加于I型和Ⅱ型矽卡岩之上。Ⅰ型和Ⅱ型矽卡岩以石榴子石、尖晶石、符山石、透辉石等早期矽卡岩矿物为主，代表了早期形成的矽卡岩，而Ⅲ型矽卡岩以金云母、萤石、氟硼镁石、方解石、绿泥石等热液矿物为主，属于后期热液对早期矽卡岩交代的产物。

石榴子石-符山石型矽卡岩（图2a）呈棕绿色或灰绿色，部分岩石较疏松，主要由黄绿色符山石、褐红色—黄褐色石榴子石、磁铁矿、萤石、尖晶石，及少量硅灰石、方解石等组成；磁铁矿矽卡岩（图2b）呈黑色、灰黑色，致密块状，由

表1　香花岭矽卡岩矿物组合特征

Table 1　Mineral assemblages from the Xianghualing skarn

矽卡岩	矿物组合	
	主要矿物	次要矿物
石榴子石-符山石矽卡岩	符山石、石榴子石、磁铁矿、萤石、尖晶石	方解石、硅灰石、金云母、绿泥石
磁铁矿矽卡岩	磁铁矿、石榴子石、符山石、萤石	角闪石、金云母、硅镁石
条纹状矽卡岩	金云母、氟硼镁石、尖晶石、萤石、方解石	绿泥石、磁铁矿、锡石、硫化物、碳酸盐、白钨矿



(a) 石榴子石–符山石矽卡岩；(b) 磁铁矿矽卡岩；(c) 条纹岩的金云母脉；(d，e) 绿色条纹岩；(f) 含绿色条纹的大理。注：Grt：石榴子石；Ves：符山石；Fl：萤石；Mag：磁铁矿；Phl：金云母；Spl：尖晶石，；Taaf：塔菲石；Flu：氟硼镁石；Hum：硅镁石；Cal：方解石

图2 香花岭矽卡岩的部分样品

Fig. 2 Parts of samples from the Xianghualing skarn

磁铁矿、石榴子石、符山石、萤石、金云母、硅镁石、角闪石、辉石，及少量绿帘石、白钨矿、锡石等组成；条纹状矽卡岩（图2c, d, e）具有典型的条纹状构造，绿色条纹由尖晶石、金云母、塔菲石等矿物组成，白色条纹由萤石、氟硼镁石、硅镁石、方解石等组成，常含铍矿物：金绿宝石、塔菲石、香花石等。条纹状矽卡岩中常发育金云母脉，脉宽3~5 cm，最宽可达15 cm，脉中常含锡石及黄铁矿、磁黄铁矿等硫化物。离云母脉越远，条纹逐渐变得稀疏（图2f）。

香花岭矽卡岩中符山石呈浅黄绿色，长柱状，最长达数厘米，常聚集呈束状集合体，解理不发育，正高突起，周围的矿物有萤石、角闪石等（图3a）；石榴子石呈红棕色，它形，边部蚀变较强烈，周围的矿物有符山石、萤石、磁铁矿、绿泥石等（图3b）；产于Ⅱ型矽卡岩中的尖晶石呈黑绿色或翠绿色（图3c），粒径从0.1~0.8 mm不等，常见完整八面体晶形，产于Ⅲ型矽卡岩中的尖晶石呈浅绿色至绿色（图3d），多呈细粒状与塔菲石聚集成条纹状集合体，仅少数颗粒较大者可见八面体晶形；金云母呈绿色（图3f），具有弱多色性，片状，一组极完全解理，是条纹状矽卡岩最主要的造岩矿物之一；氟硼镁石呈无色，细长柱状，常垂直于尖晶石绿色条纹（图3d）；萤石是香花岭地区岩石中分布较广的矿物，从花岗岩至各蚀变带再至大理岩中均有产出，呈无色、绿色、黑色或紫色，不规则粒状，包裹着细晶石的萤石呈深紫色，周围金云母变为褐黄色（图3e）；锡石呈棕红色（图3f），常发育颜色环带，晶体中心颜色较深，浸染状分布于矽卡岩中且数量较少，主要产于矽卡岩接触带外围的锡石硫化物带中。

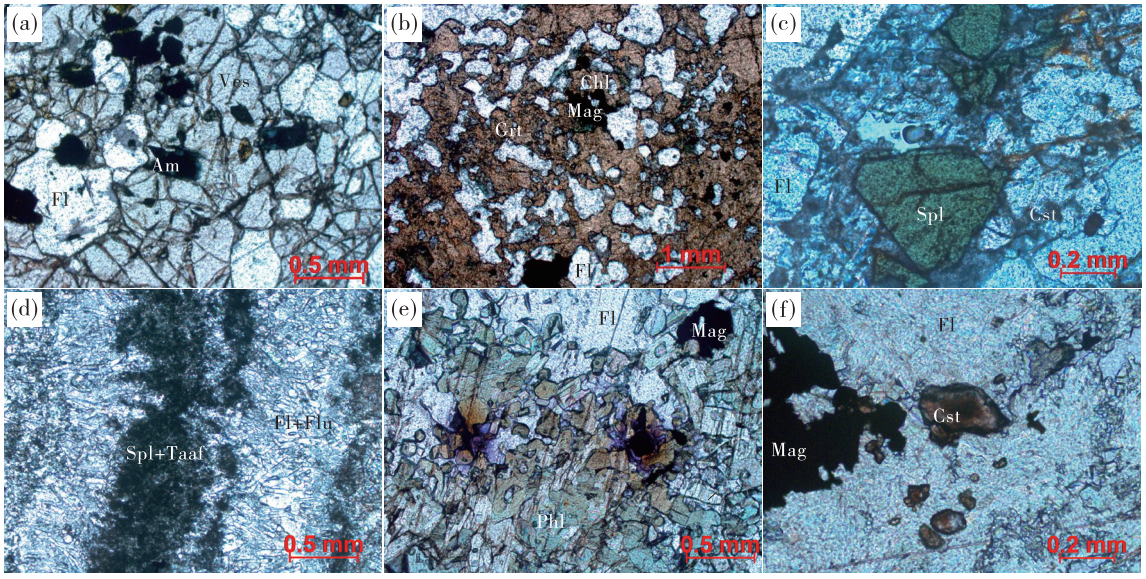
4 含锡矿物的矿物学特征

根据Sn在矿物晶体结构中的占位情况，含锡矿物可分为锡矿物和富锡矿物。在香花岭矽卡岩中，锡矿物主要包括锡石、尼日利亚石、孟宪民石，Sn占据矿物晶体结构中某个固定的位置；富锡矿物包括尖晶石、塔菲石、角闪石、葡萄石等，Sn以类质同象替代的形式进入矿物晶体结构中。

4.1 锡矿物

4.1.1 锡石SnO_2

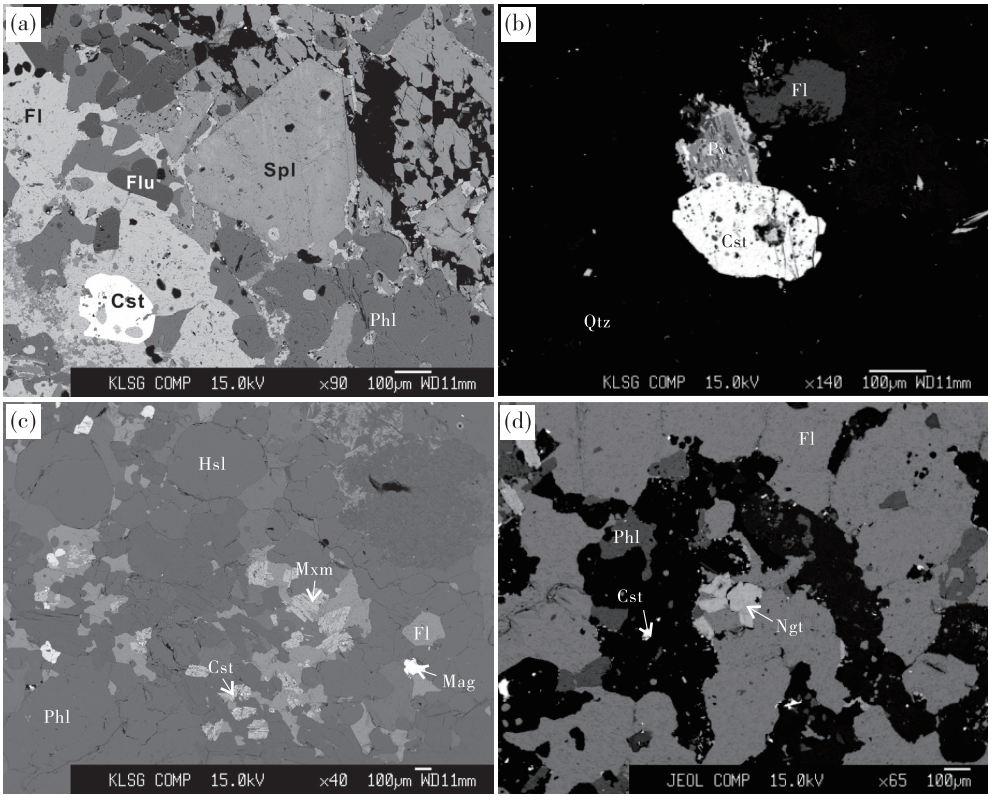
锡石是香花岭矿床最重要的矿石矿物，其形成从矽卡岩期延续到热液期，以热液期中晚期为主。根据其产状可分为三类（图4）：Ⅰ类锡石产于矽卡岩接触带内侧，与金云母、尖晶石、萤石、



(a) 符山石+萤石+角闪石矿物组合；(b) 石榴子石+萤石+磁铁矿矿物组合；(c) 石榴子石+锡石+萤石矿物组合；(d) 萤石+氟硼镁石+尖晶石+塔菲石矿物组合；(e) 萤石+金云母+细晶石矿物组合；(f) 锡石+磁铁矿+萤石矿物组合。注：Fl：萤石；Am：角闪石；Ves：符山石；Grt：石榴子石；Mag：磁铁矿；Chl：绿泥石；Spl：尖晶石；Cst：锡石；Taaf：塔菲石；Flu：氟硼镁石；Phl：金云母

图3　香花岭矽卡岩中典型矿物组合

Fig. 3　Typical mineral assemblages from the Xianghualing skarn



(a) 锡石与金云母、萤石、氟硼镁石、尖晶石矿物组合；(b) 锡石与黄铁矿、石英矿物组合；(c) 孟宪民石与香花石、金云母矿物组合；(d) 尼日利亚石与金云母、萤石、锡石矿物组合。注：Cst：锡石；Spl：尖晶石；Phl：金云母；Fl：萤石；Flu：氟硼镁石；Qtz：石英；Py：黄铁矿；Mxm：孟宪民石；Ngt：尼日利亚石；Hsl：香花石；Mag：磁铁矿

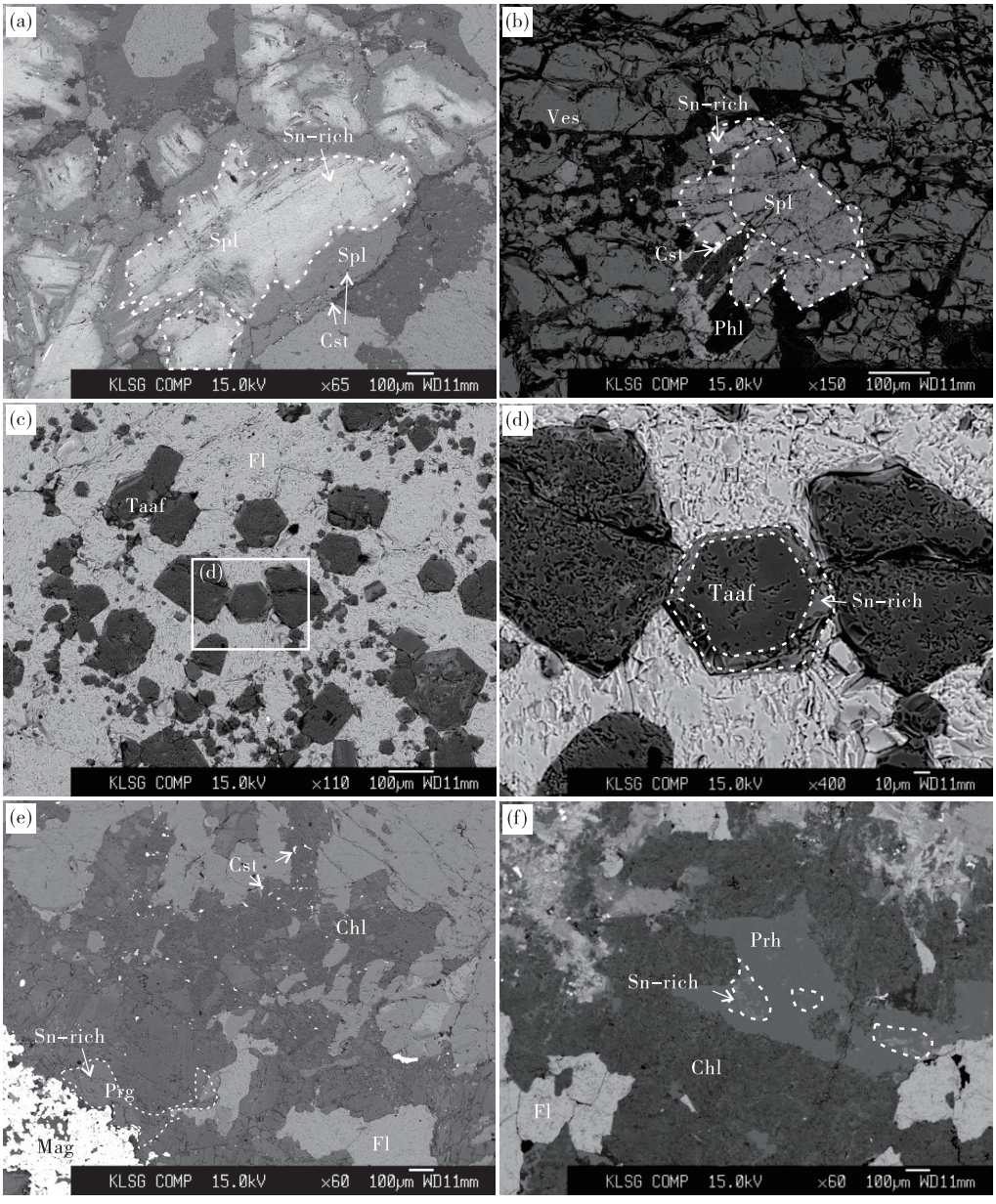
图4　香花岭矽卡岩中锡石、孟宪民石、尼日利亚石的矿物组合

Fig. 4　Back scattered-election images of cassiterite, mengxianminite, and nigerite assemblages from the Xianghualing skarn

氟硼镁石、硅镁石等构成矿物组合，棕黄色或棕红色，常发育颜色环带，晶体中心部分颜色较深，圆粒状，自形—半自形（图4a），粒径在50~200 μm之间；Ⅱ类类锡石产于矽卡岩接触带外部的锡石硫化物带中，与萤石、石英以及黄铁矿（图4b）、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等金属硫化物构成矿物组合，半自形粒状，粒径大小不一，在10~500 μm之间。Ⅲ类锡石为尖晶石、角闪石、孟宪民石的蚀变产物（图4c，图5a, b, e, f），呈它形产于上述矿物边缘或裂隙中，粒度很小，约几个μm，主要形成于热液蚀变期。电子探针化学成分分析表明三类锡石的化学成分相似（表2），锡石中SnO_2含量常在97 wt%以上，还含少量的FeO（<0.91 wt%）和TiO_2(<0.36 wt%)。

4.1.2 孟宪民石$Ca_2Sn_2Mg_3Al_8[(BO_3)(BeO_4)O_6]_2$

孟宪民石是发现于香花岭矽卡岩的一种新矿



(a) 富Sn尖晶石（核部）；(b) 尖晶石富Sn环边；(c,d) 塔菲石富Sn环边；(e) 富锡的韭闪石；(f) 富Sn葡萄石

注：Cst：锡石；Spl：尖晶石；Vest：符山石；Phl：金云母；Taaf：塔菲石；Fl：萤石；Prg：韭闪石；Chl：绿泥石；Mag：磁铁矿；Prh：葡萄石

图5 香花岭矽卡岩中富锡尖晶石、塔菲石、韭闪石、葡萄石的矿物组合

Fig. 5 Back scattered-election images for Sn-rich spinel, taaffeite, pargasite, and prehnite assemblages from the Xianghualing skarn

表2　香花岭矽卡岩中锡石、尼日利亚石、孟宪民石的电子探针代表性结果（wt%）

Table 2　Representative electron microprobe compositions of cassiterite, mengxianminite, and nigerite from the Xianghualing skarn (wt%)

元素	锡石		孟宪民石			尼日利亚石	
SnO_2	99.08	99.42	26.34	25.60	26.54	26.71	24.85
Na_2O	–	–	1.24	0.77	1.30	0.33	0.37
Al_2O_3	0.05	0.04	39.66	39.69	39.72	54.68	57.08
CaO	–	0.03	8.11	8.97	8.49	0.20	0.20
FeO^T	0.11	0.09	4.78	5.24	4.93	4.59	6.22
K_2O	–	–	–	0.01	–	–	–
MgO	–	0.03	6.05	7.16	6.51	0.65	1.83
MnO	–	–	1.42	1.11	1.24	3.94	2.40
SiO_2	0.01	0.03	0.02	0.05	0.05	0.10	0.32
TiO_2	0.06	0.36	0.07	0.17	0.04	0.31	0.92
ZnO	0.09	–	2.17	1.21	1.81	7.08	5.61
B_2O_3*	–	–	6.45	6.52	6.52	–	–
BeO*	–	–	4.64	4.68	4.68	–	–
H_2O*	–	–	–	–	–	1.73	1.79
Total	99.38	100.00	100.95	101.18	101.81	100.30	101.57
	以2个O		26个O，2个Be，2个B			24个(O+OH)计算	
Sn	0.996	0.990	1.885	1.814	1.882	1.848	1.658
Na			0.430	0.267	0.446	0.110	0.119
Al	0.001	0.001	8.392	8.312	8.324	11.183	11.261
Ca		0.001	1.560	1.708	1.617	0.036	0.036
Fe	0.002	0.002	0.717	0.779	0.734	0.666	0.871
K				0.002			
Mg		0.001	1.619	1.897	1.725	0.168	0.456
Mn			0.216	0.166	0.186	0.579	0.340
Si	0.000	0.001	0.003	0.008	0.009	0.018	0.053
Ti	0.001	0.007	0.010	0.022	0.005	0.041	0.116
Zn	0.002		0.288	0.159	0.238	0.907	0.693
B			2.000	2.000	2.000		
Be			2.000	2.000	2.000		
OH						2.000	2.000

注：FeO^T为全铁含量；$B_2O_3^*$，BeO^*，H_2O^*为计算所得；“-”为低于检测限

物（黄蕴慧等，1988；Rao et al.，2017），形成于矽卡岩期晚阶段。它分布于香花岭矽卡岩的香花石脉中，周围的矿物有萤石、金云母、香花石、磁铁矿、电气石、尼日利亚石、铍石、方解石等。孟宪民石呈暗绿色，自形到半自形，板状，长20~200 μm。背散射图像显示，孟宪民石被晚期萤石交代，有少量细小的锡石析出（图4c），而周围的金云母基本不含Sn。孟宪民石的电子探针化学成分分析结果见表2，属于Sn和Be的硼酸盐矿物。

4.1.3　尼日利亚石 $(Fe,Zn,Mg)(Sn,Zn)_2Al_{12}O_{22}(OH)_2$

尼日利亚石也是香花岭一种重要的锡的独立矿物，形成于矽卡岩期中晚期。它产于癞子岭花岗岩体与泥盆系中统棋梓桥组围岩的外接触带中（Yang et al., 2013a, b），与塔菲石、金云母、萤石、方解石、锡石等构成矿物组合。尼日利亚石呈暗绿黄色、黑绿色，不规则状、柱状，其粒径通常小于100 μm（图4d），横切面呈不规则的六边形。尼日利亚石的主要化学成分见表2。其化学成分特征显示该类尼日利亚石为Ferronigerite-*2N1S*。

4.2　富锡矿物

4.2.1　尖晶石 $(Mg,Fe,Zn,Sn)Al_2O_4$

尖晶石在三种类型矽卡岩中均有出现，主要分布在矽卡岩接触带内侧，与萤石、符山石、绿泥石、角闪石及锡石等矿物一起产出，呈翠绿色或黑绿色，颗较较粗，可见八面体晶形；少量尖晶石分布于绿色条纹状矽卡岩中，与塔菲石、氟硼镁石、硅镁石、金云母、萤石及方解石等矿

物一起产出，常聚集成绿色条纹状，呈淡绿色至绿色，少数具有完整的八面体晶形。电子探针背散射电子图像观察以及化学成分分析表明，香花岭矽卡岩中部分尖晶石富Sn。根据其化学成分特征，香花岭富Sn尖晶石可分为两类：Ⅰ类尖晶石核部富Sn，边部被后期流体交代，周围有细小锡石出现（图5a）；Ⅱ类尖晶石具有富Sn的环边，在其尖晶石周围也有细小锡石出现（图5b）。电子探针化学成分分析结果显示（表3），富Sn尖晶石的成分变化较大，介于尖晶石（$MgAl_2O_4$）–锌尖晶石（$ZnAl_2O_4$）–铁尖晶石（$FeAl_2O_4$）之间，富Sn尖晶石核部最高可含3.8 wt% SnO_2，其周围仅仅含1.2 wt% SnO_2，富Sn尖晶石环边最高可含1.3 wt% SnO_2，其核部含13 wt% SnO_2。

4.2.2 塔菲石 $BeMg_3Al_8O_{16}$

塔菲石是一种罕见的含铍氧化物，产出于癞子岭岩体与泥盆系中统棋梓桥组围岩的外接触带中，与锡石、锂铍石、黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿、方铅矿、尖晶石、金云母一起产出（黄蕴慧等，1988）。电子探针化学成分分析表明（表3），香花岭矽卡岩中部分塔菲石具有富锡环边的特征（图5c, d）。该种塔菲石呈深绿色至深灰

表3 香花岭矽卡岩中尖晶石、塔菲石的电子探针代表性结果（wt.%）

Table 3 Representative electron microprobe compositions of spinel and taaffeite from the Xianghualing skarn

样品	尖晶石				塔菲石				
	Ⅰ类		Ⅱ类		核部			边部	
	核部	边部	核部	边部					
SnO_2	3.87	1.23	1.33	13.05	0.31	0.80	4.52	4.31	4.74
Na_2O	0.06	0.17	0.11	0.18	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03
K_2O	–	0.01	0.01	–	–	0.01	–	0.01	–
TiO_2	0.09	–	–	–	0.02	0.15	0.24	0.15	0.13
SiO_2	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	–	0.01	0.02	0.01
MgO	16.02	7.28	7.92	1.82	15.65	15.58	14.95	14.70	14.76
CaO	0.03	0.02	0.02	0.06	0.09	0.04	0.07	0.08	0.14
Al_2O_3	65.14	61.76	62.49	59.17	70.73	70.86	67.33	67.56	67.39
MnO	0.06	1.72	1.59	0.09	1.29	1.29	1.21	1.12	1.13
WO_3	–	–	–	–	–	0.04	–	–	0.11
FeO^T	12.10	20.87	19.70	13.39	5.40	5.34	5.64	5.52	5.47
ZnO	3.78	6.56	6.91	12.78	2.93	2.80	2.90	2.72	2.75
BeO*	–	–	–	–	4.34	4.35	4.13	4.14	4.13
Total	101.19	99.65	100.14	100.57	100.81	101.30	101.05	100.38	100.79
	以4个O				16个O，1个Be计算				
Sn	0.04	0.013	0.015	0.150	0.012	0.030	0.176	0.169	0.185
Na	0.003	0.009	0.006	0.010	0.006	0.007	0.009	0.010	0.006
K		0.000	0.000			0.001		0.001	
Ti	0.002				0.001	0.011	0.018	0.011	0.010
Si	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		0.001	0.002	0.001
Mg	0.615	0.299	0.322	0.078	2.235	2.217	2.181	2.151	2.158
Ca	0.001	0.001	0.000	0.002	0.009	0.004	0.007	0.009	0.015
Al	1.976	2.007	2.011	2.011	7.986	7.975	7.764	7.818	7.788
Mn	0.001	0.040	0.037	0.002	0.105	0.104	0.101	0.093	0.094
W						0.001			0.003
Fe	0.261	0.482	0.450	0.323	0.433	0.427	0.461	0.453	0.449
Zn	0.072	0.134	0.139	0.272	0.207	0.197	0.209	0.197	0.199
Be					1	1	1	1	1

注：FeO^T为全铁含量；BeO^*为计算所得；“-”为低于检测限

色，透明，板状，晶形较完整，粒径约100 μm。塔菲石暗色核部Sn含量较低（最高可含0.8 wt% SnO_2），边缘发育富Sn环带（最高可含4.74 wt% SnO_2）。富Sn塔菲石的化学成分特征表明，该类塔菲石为Magnesiotaaffeite-*6N3S*。

4.2.3　角闪石$NaCa_2[(Mg,Fe^{2+})_4Al](Si_6Al_2)O_{22}(OH,F)_2$

角闪石是香花岭矽卡岩中最重要的退变矿物之一，呈板状或长柱状，主要与绿泥石、磁铁矿、萤石等一起产出。电子探针背散射电子像观察显示，部分角闪石显示不均一现象（图5e），化学成分分析表明，角闪石中亮的部分富含Sn，（最高可含4 wt% SnO_2），而边缘较暗区域Sn的含量较低（最高可含1 wt% SnO_2），且在暗色区域角闪石裂隙和边缘有大量细小的锡石颗粒出现（图5e）。根据化学成分特征（表4），该类角闪石为韭闪石。

4.2.4　葡萄石$Ca_2Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

葡萄石在香花岭矽卡岩中形成相对较晚，常被绿泥石交代并与萤石、锡石等形成矿物组合。背散射电子像下，葡萄石中存在不规则的亮区域，主要沿着颗粒中空洞的边缘或裂隙分布（图5f），显示受后期流体交代作用的特征。电子探针化学成分分析表明（表4），早期葡萄石的Sn含量相对较低，富锡区域最高可含6.68 wt% SnO_2。

5　讨论

5.1　锡的赋存形式与晶体化学

锡是一种重要的稀有金属，Sn在地质环境中可以以Sn^{2+}和Sn^{4+}形式存在，具有亲氧性、亲铁性和亲硫性（陈骏等，2000）。然而，在自然界矿物中，Sn主要以Sn^{4+}形式存在。根据晶体化学特征，矽卡岩中含锡矿物可以分为锡矿物和富锡矿物（Ren,1984）。锡矿物是指Sn几乎占据矿物晶体结构中某个固定的位置，如锡石（SnO_2）、马来亚石（$CaSnO_4O$）、硅钙锡矿（$CaSnSi_3O_9{\cdot}2H_2O$）、硼钙锡矿（$CaSn[BO_3]_2$）、黑硼锡铁矿（$[Fe^{2+},Mg]_2[Fe^{3+},Sn][BO_3]O_2$）等。其中，锡石是矽卡岩型锡矿中最常见的锡矿物。富Sn矿物是指Sn以类质同象的形式赋存在矿物（如石榴子石、角闪石、绿帘石、钛铁矿、磁铁矿、金红石等）的晶格中，其中钙铁榴石中SnO_2最高可达5.8 wt%（Mclver and Mihalik，1975），此外绿帘石、金红石、辉石、角闪石等矿物也具有富Sn的报道（如Dobson，1982；Mulholland，1984；刘惠芳和陆琦，2008）。香花岭矽卡岩中的含锡矿物较为丰富，锡矿物主要有锡石、尼日利亚石、孟宪民石等，富锡矿物有尖晶石、塔菲石、

表4　香花岭矽卡岩中韭闪石、葡萄石的电子探针代表性结果 (wt%)

Table 4　Representative electron microprobe compositions of pargasite and prehnite from the Xianghualing skarn

元素	韭闪石		葡萄石	
SnO_2	3.91	1.20	1.52	6.68
SiO_2	39.29	39.97	43.38	42.66
Al_2O_3	14.03	15.23	23.05	21.00
MgO	15.96	15.68	0.01	–
CaO	13.83	13.93	25.65	23.57
Na_2O	2.20	2.29	0.27	1.05
K_2O	0.97	0.88	0.01	0.01
TiO_2	0.13	0.11	0.03	0.02
FeO^T	6.04	7.13	0.13	0.20
ZnO	–	–	0.03	–
WO_3	–	–	0.02	–
MnO	0.31	0.26	0.08	0.01
F	1.92	1.84	–	–
H_2O*	1.07	1.15	4.25	4.13
O=F，Cl	0.81	0.77	–	–
Total	98.84	98.89	98.41	99.33
	以23个O		22个O计算	
Sn	0.232	0.070	0.085	0.380
Si	5.953	5.935	6.113	6.193
$^{[4]}Al$	2.047	2.065		
$^{[6]}Al$	0.459	0.600	3.828	3.594
Mg	3.606	3.471	0.002	
Ca	2.246	2.216	3.873	3.666
Na	0.646	0.659	0.074	0.296
K	0.187	0.167	0.002	0.002
Ti	0.015	0.012	0.003	0.002
Fe^{2+}	0.765	0.843		
Fe^{3+}	0.000	0.042	0.015	0.025
Zn			0.003	
W			0.001	
Mn	0.039	0.033	0.010	0.002
F	0.922	0.864		
OH*	1.080	1.140	4.000	4.000

注：FeO^T为全铁含量；H_2O*为计算所得；“–”为低于检测限

韭闪石、葡萄石等。

锡矿物是含锡矽卡岩中Sn的主要赋存形式。锡石是矽卡岩中最为常见也是最重要的锡矿物，它具有金红石型结构，氧做最紧密堆积，Sn^{4+}位于其变形八面体空隙中。香花岭矽卡岩中锡石中的Sn被少量Fe和Ti替代（表2），几乎不含Nb、Ta，这种特征显示香花岭中锡石形成于低温环境（Tindle and Breaks, 1998）。孟宪民石是最近被证实的一种含Sn和Be的新硼酸盐矿物，Sn主要位于T2层的[SnO_6]八面体中，[SnO_6]八面体主要通过[BeO_4]四面体和[CaO_{11}]多面体相互连接，与上下层之间通过角顶相连（Rao et al.，2017）。尼日利亚石族与塔菲石族、黑铝镁铁（钛）矿族同属于黑铝镁铁（钛）矿超族的多体系列（Armbruster，2002）。尼日利亚石属于Sn端员矿物，而黑铝镁铁（钛）矿是Ti端员矿物。根据化学成分和晶体结构特征，香花岭矽卡岩中尼日利亚石为镁尼日利亚石–*6N6S*和铁尼日利亚石–*2N1S*（Yang et al.，2013a，2013b）。此次样品中尼日利亚石主要为铁尼日利亚石–*2N1S*，Sn主要位于T1层中M（4）八面体位，与周围上下层的[$Al0_6$]八面体和同层的[Fe/ZnO_4]四面体相连。

在香花岭矽卡岩中，富锡矿物较为丰富，反映Sn在矽卡岩中较复杂的热液地球化学行为。在矽卡岩早期，部分Sn进入尖晶石中，形成了富Sn尖晶石，这种尖晶石受晚期流体的作用，释放出Sn并在周围析出锡石（图5a）；同时，晚期富Sn流体交代作用可形成了富Sn的环边（图5b）。富Sn尖晶石的化学成分特征表明，Fe，Mg，Zn，Sn，和Mn原子数之和在0.8~0.99之间，即Sn以类质同象的方式占据四面体位，而且Sn与（Fe+Zn+Mg）之间存在明显的负相关性，说明Sn^{4+}占据尖晶石中Mg^{2+}的位置。塔菲石是另一种富Sn矿物，主要为富Sn环边（图5d），其化学成分显示，Sn与Al之间存在一定的负相关性，这表明Sn进入了Al的八面体位对Al进行类质同象置换。早期的韭闪石同样富Sn，在晚期流体的作用下，Sn释放并在周围析出锡石（图5e）。葡萄石局部具有富Sn现象（图5f），反映富Sn流体的交代作用。化学成分特征（表4）显示，韭闪石和葡萄石中Sn与它们晶格中Al和Fe/Mg的含量具有负相关性，这说明Sn替代了八面体中Al或Fe、Mg等。

5.2 锡的成矿过程

花岗岩中含锡矿物的矿物学特征不仅能够判别花岗岩锡成矿能力，还能为找矿提供指导方向（王汝成等，2008）。而矽卡岩中含锡矿物的矿物学行为（Eadington and Kinealy，1983；Chen et al.，1992；Aleksandrov and Troneva，2007），同样能够反映锡的成矿过程。在矽卡岩早期，温度较高，锡主要以类质同象形式存在于矽卡岩的造岩矿物（如钙铁榴石）中。氧化条件和温度可能是影响早期Sn形式的主要因素（Eadington and Kinealy，1983）。刘晓菲等（2012）认为在较氧化的条件下，Sn以Sn^{4+}置换Fe^{3+}而进入钙铁榴石和富铁的角闪石矿物晶格中，而在较还原的条件下，Sn主要存在于流体中而不进入矿物晶格。然而，随着矽卡岩体系中锡含量的升高，锡达到饱和，并析出独立锡矿物。但是，不同条件下锡的独立矿物存在差异。例如马来亚石形成在温度较高且贫Fe，Mg的环境中（Mulholland，1984），而孟宪民石形成在富Li，F，B和Be的环境中（Rao et al.，2017）。最后，晚期热液蚀变作用会导致早期含锡矿物释放出部分Sn，部分Sn可以在原地晶出形成锡石等锡矿物，这种富Sn的热液也交代早期矿物形成富Sn的环边。

根据含锡矿物的矿物学特征，香花岭矽卡岩中锡的成矿过程分为三个阶段：矽卡岩早阶段，Sn主要以类质同象形式存在于尖晶石（图5a）、角闪石（图5e）中。随着矽卡岩造岩矿物的结晶，体系中的Sn的浓度升高，达到饱和，锡的独立矿物如锡石、尼日利亚石、孟宪民石等晶出，形成了不同的矿物组合（图4）。它们的岩相学特征和化学成分特征表明，锡的独立矿物形成于富F和氧化环境中，而局部环境的差异导致了不同的锡矿物结晶。从锡石的产状可以看出，它的形成环境具有富F的特征，尼日利亚石的形成环境则相对富Al，孟宪民石形成于富Li，F，B，Be的环境。而这些锡的独立矿物基本都形成于矽卡岩的氧化阶段。在热液阶段，早期的含锡矿物可能被热液交代，如富Sn尖晶石（图5a）和角闪石（图5e）以及孟宪民石（图4c）都在晚期热液作用下蚀变，释放出Sn，而这些Sn在原地析出，形成锡石。同时，也形成了部分富Sn热液，对早期矿物进行交代，形成了富Sn尖晶石、塔菲石（图

5b, d）和葡萄石（图5f）。这些特征均反映了晚期热液中Sn的迁移与结晶行为。因此，香花岭矽卡岩早阶段，锡主要以类质同象的形式存在于早期的造岩矿物如尖晶石等矿物中，随着矽卡岩的成岩过程进行，Sn的高度富集导致锡的独立矿物结晶。而晚期热液对早期含Sn矿物的交代作用，导致了部分Sn得到再次活化，这种富Sn的热液可以直接沉淀析出锡石，也可以交代早期的矿物形成富Sn矿物。

5.3　成矿流体与锡的来源

南岭地区锡的成矿作用与花岗岩存在密切的时空关系，而矽卡岩型锡矿主要与该区域的Li-F花岗岩有关，如柿竹园锡多金属矿与千里山花岗岩有关，香花岭矽卡岩锡的成矿与癞子岭花岗岩关系密切。在矽卡岩型锡矿中，成矿流体的性质是锡成矿的关键。其中，F在锡的成矿过程中扮演着重要的角色（Heinrich，1990；Xie et al.，2015）。花岗岩中，F含量的升高可以降低熔体的液—固相线温度和粘度，增大成矿元素的扩散速度和结晶温度区间（Manning，1981），这使得花岗岩高度分异程度较好，而且晚阶段花岗岩的含矿性较好，如癞子岭、尖峰岭等花岗岩。同时，这些高度分异的花岗岩与周围的碳酸盐岩发生反应，形成了矽卡岩型锡矿体。除了花岗岩带来的挥发组分外，碳酸盐岩也会带来CO_2等。这些挥发组分的存在大大降低了熔体的粘度、增大了Sn的溶解度。在热液阶段，Sn在富F体系中主要以卤化物的形式（SnF_4）存在，因此，锡具有极强的迁移能力，有利于锡的长距离搬运（陈骏等，2000）。癞子岭花岗岩是典型的Li-F花岗岩，以富含Li，Rb，Sn，W，Nb，Ta等稀有金属元素和H_2O，F为特征。这为香花岭矽卡岩带来丰富的成矿物质。F和Sn的平均含量分别从黑鳞云母花岗岩的1.46 wt%和44×10^{-6}增加到云英岩带4.08 wt%和67×10^{-6}（朱金初等，2011）。而在富F体系中，Sn更倾向于进入热液流体中。萤石是香花岭矽卡岩的主要造岩矿物，氟硼镁石、硅镁石、金云母、韭闪石等富F矿物均广泛分布于矽卡岩各个矿带中，这说明成矿流体F含量非常高。随着温度的下降，这些富F矿物结晶使得体系中F含量的迅速减少，导致了锡矿物或者含锡矿物晶出。香花岭矽卡岩矿物包裹体也富含CO_2的Ca^{2+}，K^+，F等（来守华，2014）。另外，癞子岭岩体演化过程中Li越来越富集，晚期的云英岩中Li可以达到近5000$\times10^{-6}$（朱金初等，2011）。而周围的香花岭矽卡岩中，孟宪民石与锂矿物香花石共生（Rao et al.，2017），锂铍石等锂矿物也有出现，同时发育大量的含Li云母，如铁锂云母等。这些特征显示香花岭矽卡岩热液中Li的富集有利于Sn的富集、迁移过程。因此，癞子岭花岗岩高度分异演化造成的Sn富集，这种熔体/热液与周围碳酸岩发生反应，是形成香花岭锡矿的主要机制。

Yuan等（2007，2008）利用U-Pb和^{40}Ar-^{39}Ar年同位素定年的方法测得香花岭矽卡岩中锡石和白云母的形成时间分别为157±6 Ma和154±1.1 Ma，这接近于癞子岭花岗岩的侵入时间。野外地质观察以及形成年龄表明，香花岭矽卡岩与癞子岭花岗岩具有成因联系。同时，稀土元素和同位素地球化学研究表明香花岭矽卡岩锡矿的成矿流体主要来自癞子岭花岗岩（袁顺达等，2008；周涛等，2008）。因此，癞子岭岩体为香花岭矽卡岩型锡矿提供了主要的成矿物质。然而，香花岭区域的寒武系和泥盆系等地层中Sn较高，分别可达56×10^{-6}和35×10^{-6}（唐朝永和刘利生，2005），而癞子岭花岗岩属于典型的S型花岗岩和壳源型花岗岩（朱金初，2011），这类花岗岩所形成的矿床属于层控型矿床，Sn从根本上来源于地层；它通过地壳的部分熔融，岩浆—热液过程和岩浆/热液与碳酸盐岩反应等过程，Sn得到逐步迁移、富集并结晶，最后形成矿体。因此，从这一角度上讲，与S型花岗岩相关的矽卡岩型锡矿的成矿过程是Sn在地壳中的一种地球化学循环过程。

6　结论

（1）湖南香花岭矽卡岩型锡矿床是南岭地区一个重要的锡多金属矿床，发育有丰富的含锡矿物，它们分布于该矿床的石榴子石-符山石矽卡岩、磁铁矿矽卡岩和条纹状矽卡岩中。

（2）香花岭矽卡岩中含锡矿物分为锡矿物和富锡矿物。锡矿物主要有锡石、尼日利亚石、孟宪民石等，富锡矿物非常丰富，主要有韭闪石、尖晶石、葡萄石、塔菲石等，它们均以不同的产状分布于不同的矽卡岩成矿带中。

（3）香花岭矽卡岩型锡的成矿主要有三个阶

段：矽卡岩早阶段，Sn可以类质同象形式进入尖晶石、韭闪石等造岩矿物中，形成富锡矿物；随着早期造岩矿物的结晶，Sn的浓度升高，锡石、尼日利亚石、孟宪民石等锡矿物逐渐析出；晚期热液阶段，热液对早期富锡矿物和锡矿物进行交代蚀变，部分含锡矿物释放出Sn并原位析出锡石，同时也形成了富锡的热液，这种富Sn热液对早期矿物进行交代作用，形成了富锡的环边。

（4）成矿流体的性质对锡的成矿具有重要影响，F，Li，CO_2等挥发组分对Sn的富集、迁移、结晶等过程起了重要控制作用。香花岭矽卡岩型锡矿床与癞子岭花岗岩具有成因联系，Sn根本上来源于该区域的地层。地壳部分熔融、岩浆-热液过程、熔体/热液与碳酸盐岩反应等过程反映了香花岭矽卡岩型锡矿的成矿过程，同时也是Sn在地壳中的一种地球化学循环过程。

参考文献 (References)

陈骏，王汝成，周建平，等. 2000. 锡的地球化学[M]. 南京: 南京大学出版社.

黄蕴慧，杜绍华，周秀仲. 1988. 香花岭岩石矿床与矿物[M]. 北京: 科学技术出版社.

来守华. 2014. 湖南香花岭锡多金属矿床成矿作用研究[D]. 北京：中国地质大学(北京).

刘惠芳，陆琦. 2008. 湖南金船塘矿区矽卡岩矿物及Sn元素在绿帘石中的分布特征[J]. 地球科学，33(2): 210-218.

刘晓菲，袁顺达，吴胜华，等. 2012. 湖南金船塘锡铋矿床矿物化学特征及其地质意义[J]. 中国地质，39(6): 1759-1777.

罗卫，李文光，周涛，等. 2010. 湘南香花岭锡多金属矿田地质地球化学特征及成因探讨[J]. 地质调查与研究，33(1): 1-11.

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): 2329-2338.

彭志忠，张荣英，张光荣. 1964. 香花石晶体形态[J]. 地质学报，4(1): 83-87.

邱瑞照，邓晋福，蔡志勇，等. 2003. 湖南香花岭430花岗岩体Nd同位素特征及岩石成因[J]. 岩石矿物学杂志，22(1): 41-46.

唐朝永，刘利生. 2005. 香花岭锡多金属矿田微量元素地球化学特征及找矿意义[J]. 矿产与地质， 19(6): 688-691.

王汝成，谢磊，陈骏，等. 2011. 南岭中段花岗岩中榍石对锡成矿能力的指示意义[J]. 高校地质学报，17(3): 368-380.

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.

于阿朋，王汝成，朱金初，等. 2010. 广西花山花岗岩云英岩化分带与锡成矿过程的矿物学研究[J]. 高校地质学报，16(3): 281-293.

袁顺达，彭建堂，李向前，等. 2008. 湖南香花岭锡多金属矿床C、O、Sr同位素地球化学[J]. 地质学报，82(11): 1522-1530.

张德全，王立华. 1988. 香花岭矿田矿床成矿分带及其成因探讨[J]. 矿床地质，7(4): 35-44.

钟江临，李楚平. 2006. 湖南香花岭矽卡岩型锡矿床地质特征及控矿因素分析[J]. 矿产与地质，20(2): 147-151.

周涛，刘悟辉，李蘅，等. 2008. 湖南香花岭锡多金属矿床同位素地球化学研究[J]. 地球学报，29(6): 703-708.

朱金初，陈骏，王汝成，等. 2008. 南岭中西段燕山早期北东向含锡钨A型花岗岩带[J]. 高校地质学报，14(4): 474-484.

朱金初，王汝成，陆建军，等. 2011. 湘南癞子岭花岗岩体分异演化和成岩成矿[J]. 高校地质学报，17(3): 381-392.

Aleksandrov S M and Senin V G. 2002. Genesis and composition of spinellide and related mineral assemblages in greisenized magnesian skarn and dolomite at the Hsianghualing Deposit, the People's Republic of China [J]. Geochemistry International, 40(9): 860-873.

Aleksandrov S M and Troneva M A. 2007. Composition, mineral assemblages, and genesis of titanite and malayaite in skarns [J]. Geochemistry International, 45(10): 1012-1024.

Armbruster T. 2002. Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals [J]. European Journal of Mineralogy, 14(2): 389-395.

Chen J, Halls C and Stanley C J. 1992. Tin-bearing skarns of South China: Geological setting and mineralogy [J]. Ore Geology Reviews, 7(3): 225-248.

Dobson D C. 1982. Geology and alteration of the Lost River tin-tungsten-fluorine deposit, Alaska [J]. Economic Geology, 77(4): 1033-1052.

Eadington P J and Kinealy K. 1983. Some aspects of the hydrothermal reactions of tin during skarn formation [J]. Journal of the Geological Society of Australia, 30(3): 461-471.

Heinrich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin(-tungsten) ore deposition [J]. Economic Geology, 85(3): 457-481.

Lu H Z. 2003. Mineralization and Fluid Inclusion Study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F Skarn Deposit, Hunan Province, China [J]. Economic Geology, 98(5): 955-974.

Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 76(2): 206-215.

Mclver J R and Mihalik P. 1975. Stannian andradite from "Davib Ost", South West Africa [J]. Canadian Mineralogist, 13(3): 217-221.

Mulholland I R. 1984. Malayaite and Tin-Bearing Garnet from a Skarn Gumble, NSW, Australia [J]. Mineralogical Magazine, 48(3): 27-30.

Rao C, Hatert F, Bo F D, et al. 2017. Mengxianminite($Ca_2Sn_2Mg_3Al_8[(BO_3)(BeO_4)O_6]_2$),a new borate mineral from Xianghualing skarn, Hunan Province, China, with a highly unusual chemical combination (B +

Be + Sn) [J]. American Mineralogist, 102(10): 2136–2141.

Ren Z J. 1984. Geochemical characteristics of tin-bearing magnetite–skarns [J]. Geochemistry, 3(2): 115–127.

Tindle A G and Breaks F W. 1998. Oxide minerals of the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario [J]. Canadian Mineralogist, 36(5): 609–635.

Wang R C, Xie L, Chen J, et al. 2013. Tin-carrier minerals in metaluminous granites of the western Nanling Range (southern China): Constraints on processes of tin mineralization in oxidized granites [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 74(18): 361–372.

Xie L, Wang R C, Groat L A, et al. 2015. A combined EMPA and LA–ICP-MS study of Li-bearing mica and Sn–Ti oxide minerals from the Qiguling topaz rhyolite (Qitianling District, China): The role of fluorine in origin of tin mineralization [J]. Ore Geology Reviews, 65(4): 779–792.

Xiong X L, Rao B, Chen F R, et al. 2002. Crystallization and melting experiments of a fluorine-rich leucogranite from the Xianghualing Pluton, South China, at 150 MPa and H_2O-saturated conditions [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 21(2): 175–188.

Yang Z M, Fourestier J D, Ding K, et al. 2013a. Li-bearing ferronigerite-2N1S from Xianghualing tin-polymetallic orefield, Hunan Province, China [J]. Canadian Mineralogist, 51(6): 913–919.

Yang Z M, Ding K, Fourestier J D, et al. 2013b. Fe-rich Li-bearing magnesionigerite–6N6S from Xianghualing tin-polymetallic orefield, Hunan Province, P.R. China [J]. Mineralogy and Petrology, 107(2): 163–169.

Yuan S D, Jiantang P, Shen N P, et al. 2007. ^{40}Ar–^{39}Ar isotopic dating of the Xianghualing Sn-polymetallic Orefield in Southern Hunan, China and its geological implications [J]. Journal of Geology (English Edition), 81(2): 278–286.

Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. 2008. A precise U–Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. Mineralium Deposita, 43(4): 375–382.

Zhao K D, Jiang S Y, Jiang Y H, et al. 2005. Mineral chemistry of the Qitianling granitoid and the Furong tin oredeposit in Hunan Province, South China [J]. European Journal of Mineralogy, 17(4): 635–648.