

doi:10.12097/j.issn.1671-2552.2023.10.010

滇东南荒田钨矿床成矿流体来源及演化:来自白钨矿地球化学特征的约束

周瑞辉¹, 林木森^{1*}, 吴久芳², 易友根², 朱律运¹, 王中良¹ZHOU Ruihui¹, LIN Musen^{1*}, WU Jiufang², YI Yougen², ZHU Lyuyun¹, WANG Zhongliang¹

1.福州大学紫金地质与矿业学院,福建 福州 350108;

2.福建省闽西地质大队,福建 厦门 361000

1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China;

2. Western Geological Party of Fujian, Xiamen 361000, Fujian, China

摘要:荒田钨矿床位于滇东南老君山多金属成矿区北缘,是近年来新发现的一处大型白钨矿床。白钨矿从早到晚共划分为 2 个阶段:白钨矿-萤石-石英阶段(白钨矿Ⅰ)、白钨矿-碳酸盐阶段(白钨矿Ⅱ);根据产状又分为 4 种类型:白钨矿Ⅰ-a、白钨矿Ⅰ-b、白钨矿Ⅱ-a、白钨矿Ⅱ-b。白钨矿Ⅰ-b、Ⅱ发育明显的振荡环带。为确定成矿流体来源及演化,在详细的钻孔岩心编录和矿物显微组构研究的基础上,利用 LA-ICP-MS 分析了不同阶段白钨矿中的微量及稀土元素。结果显示:白钨矿的稀土元素主要受 $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$ (此处“ $\square$ ”指 Ca 的空位)的替换机制控制,稀土元素在白钨矿中的分布存在明显的不均一现象,但均为 LREE 富集型,与老君山花岗岩的球粒陨石配分模式类似,白钨矿 LREE-MREE-HREE 图解及 Sm/Nd 值显示,其与老君山花岗岩密切相关。除早期白钨矿Ⅰ-a 部分测试点显示负 Eu 异常外,其余测试点均显示正 Eu 异常, Eu 的价态也由 Eu^{3+} 为主转变为 Eu^{2+} 为主。白钨矿中 Mo 含量逐渐降低,表明成矿流体从早期到晚期氧逸度逐渐降低。此外,白钨矿中 Sr 含量 ($36.6 \times 10^{-6} \sim 619 \times 10^{-6}$, 平均值 206.25×10^{-6}) 较高,矿床围岩主要为海相沉积碳酸盐岩,推测水岩反应为成矿流体提供了大量的 Sr 和 Ca。

关键词:滇东南;白钨矿;成矿流体;LA-ICP-MS;微量元素;稀土元素

中图分类号:P595;P618.67 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2023)10-1728-17

Zhou R H, Lin M S, Wu J F, Yi Y G, Zhu L Y, Wang Z L. Source and evolution of ore-forming fluids in the Huangtian tungsten deposit in southeastern Yunnan: Constraints from geochemistry characteristics of scheelite. *Geological Bulletin of China*, 2023, 42(10): 1728-1744

Abstract: The Huangtian tungsten deposit is located in the northern margin of the Laojunshan polymetallic metallogenic zone in southeastern Yunnan. It is a newly discovered large-scale scheelite deposit in recent years. Scheelite is divided into two stages from early to late: scheelite-fluorite-quartz stage (scheelite I), scheelite-carbonate stage (scheelite II); Four types: scheelite I-a, scheelite I-b, scheelite II-a, scheelite II-b. The scheelite I-b and II have obvious oscillating rings. In order to determine the source and evolution of its ore-forming fluids, based on the detailed borehole core cataloging and the study of mineral microfabrication, LA-ICP-MS was used to analyze the trace and rare earth elements in scheelite at different stages. Our data show that the rare earth elements in scheelite are mainly controlled by the substitution mechanism of $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$, the distribution of rare earth elements in scheelite is obviously inhomogeneous, but they are all LREE-enriched types, similar to the chondrite partition pattern of the Laojunshan granite. The LREE-MREE-HREE diagram of scheelite and the Sm/Nd ratio show that it is closely related to the Laojunshan granite. Except for some test points of early scheelite I-a, which showed negative Eu anomaly, the rest of the test points showed positive Eu anomaly,

收稿日期:2022-06-23;修订日期:2022-08-28

资助项目:福建省教育厅 2021 年度中青年教育科研项目《滇东南文山州香坪山矿区钨矿成因研究》(编号:JAT210031)

作者简介:周瑞辉(1997-),男,硕士,资源与环境专业。E-mail:1144519874@qq.com

*通信作者:林木森(1987-),男,博士,讲师,构造地质学专业,从事大地构造、矿产勘查方面的研究。E-mail:linmusen@fzu.edu.cn

Eu also changes from the Eu^{3+} dominated to Eu^{2+} dominated, and the content of Mo in scheelite also changed. It gradually decreases, indicating that the oxygen fugacity of the ore-forming fluid decreases gradually from the early stage to the late stage. In addition, the Sr content ($36.6 \times 10^{-6} \sim 619 \times 10^{-6}$, average 206.25×10^{-6}) in scheelite is relatively high, and the surrounding rocks of the deposit are mainly marine sedimentary carbonate rocks. It is speculated that the water-rock reaction is as follows: Ore-forming fluids provide a large amount of Sr and Ca.

Key words: Southeast Yunnan; scheelite ore-forming fluids; LA-ICP-MS; trace elements; rare earth elements

滇东南地区是中国重要的钨锡多金属成矿带。自西向东出露个旧、薄竹山和老君山晚白垩世花岗岩体,形成了 3 个多金属成矿区(图 1-a),分别与世界级个旧锡多金属矿床、超大型白牛场银多金属矿床、世界级都龙锡锌多金属矿床、超大型南秧田钨矿床、大型荒田钨矿床有关(毛景文等, 2008; 程彦博等, 2010; Zhang et al., 2018)。在过去的几十年间,学者们对滇东南花岗岩相关矿床的成矿流体来源、成矿年龄、矿床成因及地球化学、地质年代学和构造背景进行了广泛的研究(秦德先等, 2006; 冯佳睿等, 2011; 刘艳宾等, 2014; 蓝江波等, 2016; 许赛华等, 2019; 杜胜江等, 2022)。荒田钨矿床是老君山钨锡多金属成矿区近年来新发现的一个大型白钨矿床,位于老君山花岗岩北缘。有学者认为,该矿床成因类型为与老君山花岗岩有关的岩浆热液型矿床(林全胜等, 2014; Han et al., 2020),成矿流体演化过程中经历了岩浆热液与大气降水的混合作用(Han et al., 2020),但是对不同矿化成矿流体来源演化过程尚缺乏系统深入的研究,对成矿机制认识还不够充分。热液矿物中微量元素的浓度有助于限制其结晶流体的成分和来源(沈宏飞等, 2022),白钨矿可以容纳高浓度的稀土元素(REE)、Y、Sr 和 Pb,以替代 Ca(Cottrant et al., 1981),其 Eu 异常(δEu)、Mo 和 Sr 浓度记录了矿化流体的氧化还原状态和水岩反应(Ghaderi et al., 1999; Song et al., 2014; Sun et al., 2017)。不同来源的白钨矿显示不同的微量元素特征,可以作为矿床类型、成矿环境和成矿流体组成的指示剂(Ghaderi et al., 1999; Dostal et al., 2009; Song et al., 2014; Sun et al., 2017)。因此,本文在前人研究的基础上,利用 LA-ICP-MS 方法对荒田矿床不同阶段形成的白钨矿进行了原位微量元素及阴极发光(CL)图像分析,旨在探索成矿流体的起源和演化、老君山花岗岩岩浆作用与钨矿化之间的成因相关性,为进一步研究滇东南老君山钨-锡多金属成矿区的成因和成矿规律提供新的地球化学依据。

1 区域地质背景

滇东南地区大地构造位置处于扬子陆块、华南褶皱带及三江造山带的交汇处(云南省地矿局, 1994),自元古宙以来历经多期次的构造变形及岩浆演化,受新元古代扬子与华夏板块俯冲碰撞、华南加里东褶皱隆升、印支期陆内造山及晚中生代以来强烈构造岩浆作用的影响,形成该区特色的成矿地质背景(阙朝阳等, 2014)。区内岩浆活动较强烈,燕山期岩浆活动以花岗质岩浆侵入为主(王伟, 2015),形成了近等间距分布的个旧、薄竹山、老君山 3 个复式花岗岩体,围绕 3 个岩体周边分布有一系列的锡、钨、银、铜、铅、锌多金属矿床(点)及矿化点(图 1-a)。

研究区出露地层包括寒武系、奥陶系、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系和第四系(图 1-b)。大多数矿床产于寒武系。泥盆系和第四系主要由千枚岩和碳酸盐岩组成。老君山花岗岩体是一个由多期次侵入作用形成的复式岩基,形成于燕山期,分布在老君山穹隆核部的寒武系岩石中,出露面积约 153 km^2 ,属于高钾钙碱性强过铝质 S 型花岗岩(刘艳宾等, 2014)。前人研究(官容生等, 1993; 刘玉平等, 2011; 阙朝阳等, 2014)发现,荒田钨矿的分布受老君山花岗岩体的田冲斑岩控制。该斑岩位于红石岩-荒田多金属矿区南缘。根据区域重力场和地质特征,其侵位中心可能位于荒田钨矿床北侧的叠马坎和独树村(Han et al., 2020)。

2 矿床地质特征

矿床出露地层较简单,由老至新出露有中寒武统田蓬组($\epsilon_2 t$)和龙哈组($\epsilon_2 l$)(图 2)。田蓬组按岩性组合可分为上、下两段。上段为外来推覆体,由 F_8 逆冲推覆断层自南东向北西推覆至龙哈组之上(图 3),岩性以绢云千枚岩、绢云大理岩、硅质岩等为主。下段为原地岩系,下伏于龙哈组及 F_{0-1} 层间滑脱断层之下,主要由互层的大理岩与绢云千

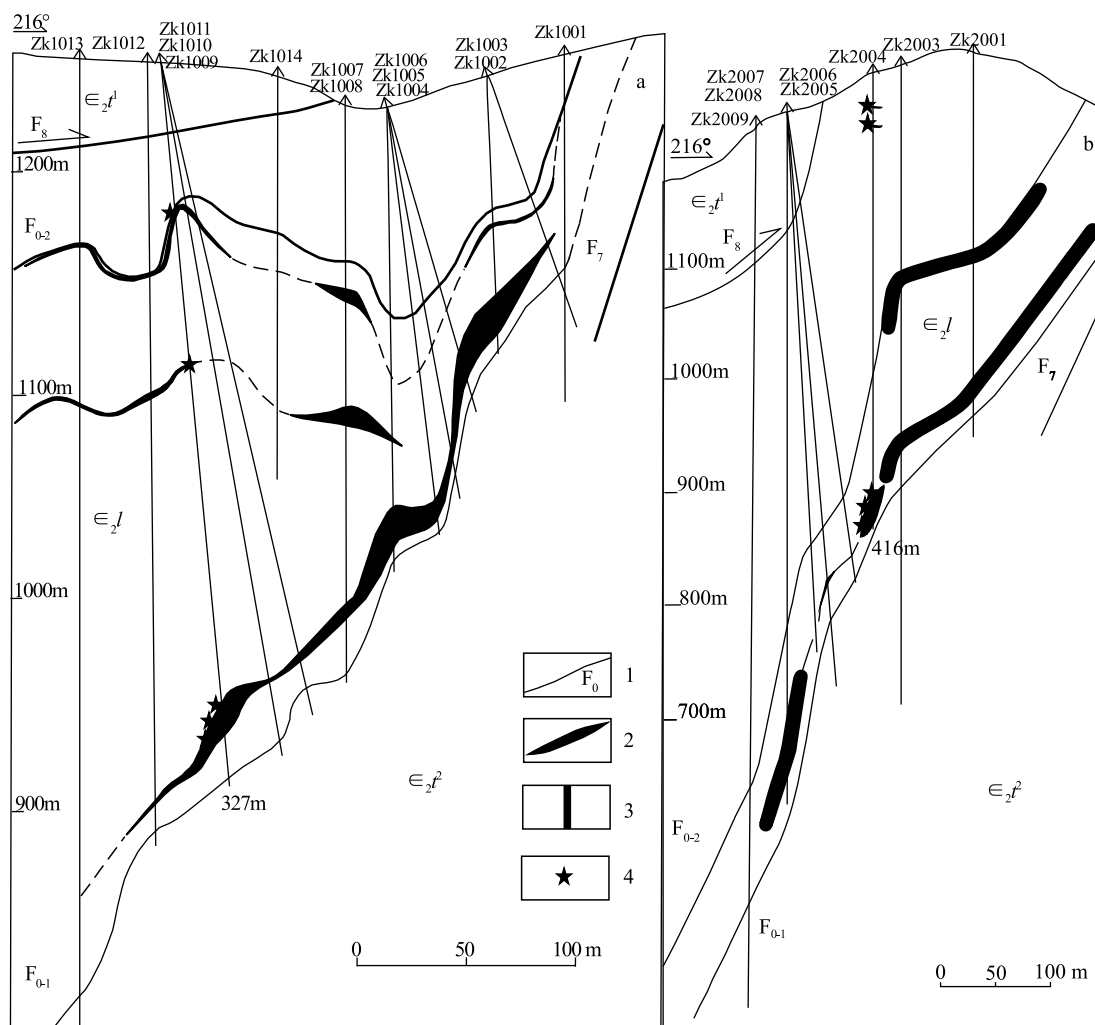


图 3 荒田矿床 10 线(a)、20 线(b)地质剖面图

Fig. 3 Geological profiles of lines 10(a) and 20(b) of the Huangtian deposit

1—层间滑脱断层及编号;2—钨矿体;3—钻孔;4—采样位置; $\epsilon_2 t^1$ —龙哈组; $\epsilon_2 t^2$ —田蓬组下段; $\epsilon_2 t^3$ —田蓬组上段

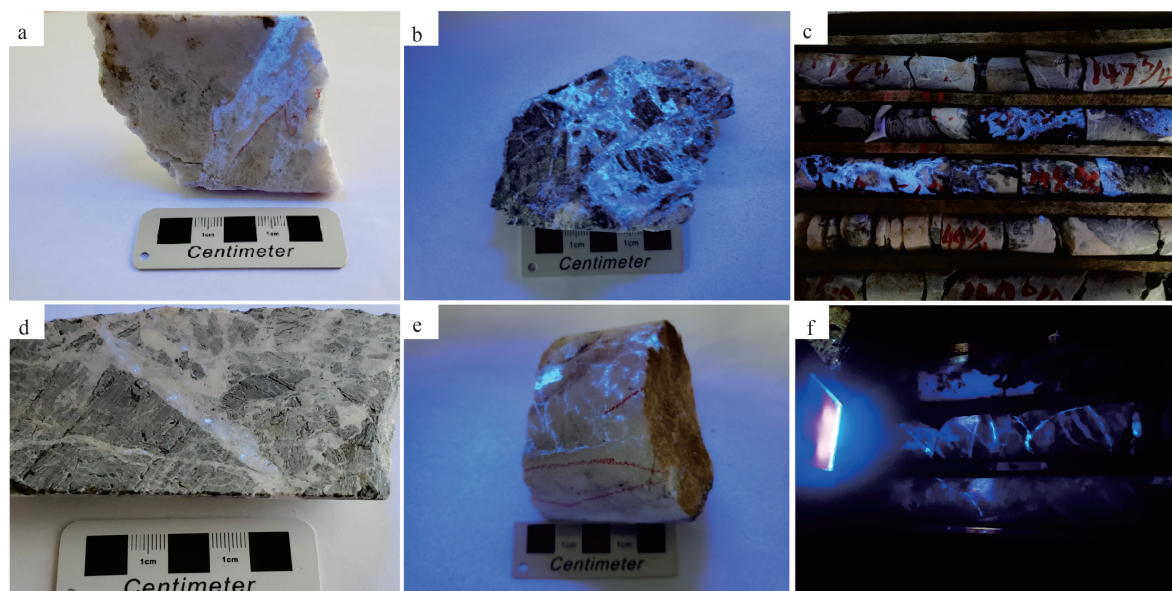
枚岩组成。龙哈组岩性以大理岩为主,次为变质石英砂岩,夹薄层绢云大理岩、方解绢云千枚岩、硅质岩。龙哈组大理岩在层间滑脱断层(F_{0-1} 、 F_{0-2})所经之处多强烈挤压破碎,形成碎裂岩、碎裂岩化大理岩,并伴随方解石化、硅化、萤石化、白钨矿化。

矿区内主干构造为 F_7 断层,该构造属文(山)–麻(栗坡)断裂经本区的主干断层,在其上盘派生出 F_0 (含 F_{0-1} 、 F_{0-2})层间滑脱构造带,为区内的主要控矿构造。其次为 F_8 逆冲推覆构造,更后期的 F_9 、 F_5 、 F_{10} 均分布在含矿带外围。区内矿体发育于中寒武统龙哈组中,并受 F_0 层间滑脱构造控制,矿体多赋存在碎裂大理岩、石英萤石大理岩中。

根据野外详细的钻孔编录、矿相学特征、成矿深度、流体包裹体测温数据(Han et al., 2020)等,本次研究认为,热液成矿期从早期至晚期共划分为3个阶段:白钨矿–萤石–石英阶段、石英–硫化物阶段和白钨矿–碳酸盐阶段。

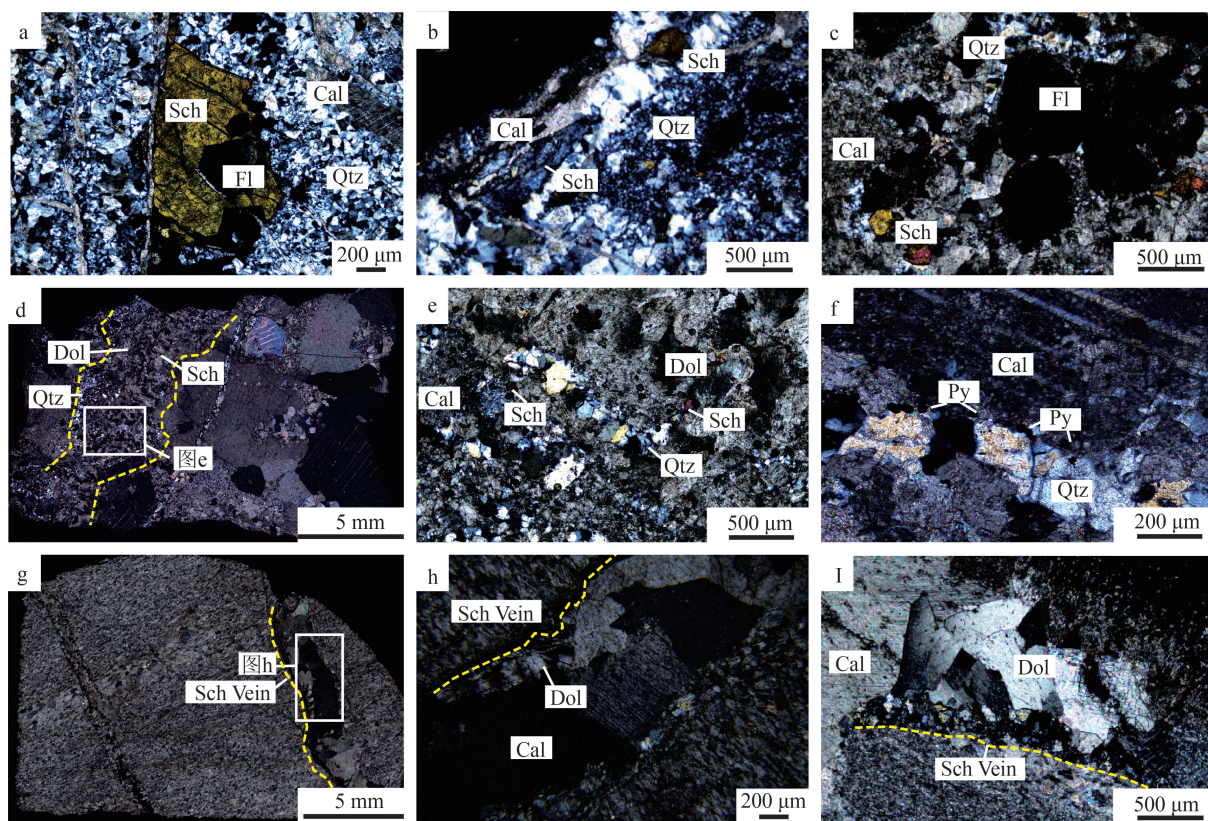
白钨矿–萤石–石英阶段(白钨矿 I):为主要矿化阶段,根据产状可分为2种类型。白钨矿 I –a(图版 I –a,图版 II –a、b),主要矿物为石英、萤石、白钨矿,白钨矿颗粒较大且晶形较好,粒径可达1.5~3 mm,被霏细状石英颗粒包裹,被后期方解石脉穿插;白钨矿 I –b(图版 I –b、c,图版 II –c),主要矿物为白钨矿、萤石、石英,偶见黄铁矿,白钨矿粒径一般为0.1~0.4 mm,他形、半自形,以稀疏–致密

图版 I Plate I



a、b、c.萤石-石英脉中的白钨矿;d.方解石脉中的白钨矿;e、f.白钨矿呈脉状沿大理岩裂隙分布

图版 II Plate II



a、b.白钨矿 I-a 与萤石、石英共/伴生;c.白钨矿 I-b 与石英、萤石共生;d、e.白钨矿 II-a 赋存于石英-碳酸盐脉中;f.黄铁矿与石英脉伴生;g、h、i.白钨矿 II-b 呈脉状沿重结晶方解石及白云石边缘分布。Sch—白钨矿;Qtz—石英;Fl—萤石;Py—黄铁矿;Dol—白云石;Cal—方解石;Vein—脉体

状分布在含矿石英萤石脉中。

石英-硫化物阶段:主要特征是形成黄铁矿金

属硫化物,主要矿物为石英、黄铁矿,偶见硫铜锑矿与黄铁矿共/伴生。石英呈细脉状产出,黄铁矿主

要分布在石英细脉中或沿其边缘分布(图版Ⅱ-f),可能仍有少量白钨矿形成,但由于样品有限,暂未发现。

白钨矿-碳酸盐阶段(白钨矿Ⅱ):主要矿物为白钨矿、成矿同期的白云石和重结晶的方解石。该阶段成矿流体运移至围岩,发生水岩反应,生成白钨矿、白云石,同时导致围岩中细粒方解石重结晶形成嵌晶结构(图版Ⅱ-d、g)。根据产状可分为 2 种类型。白钨矿Ⅱ-a,呈星点状分布于石英-碳酸盐脉中(图版Ⅰ-d,图版Ⅱ-d、e);白钨矿Ⅱ-b呈脉状分布于方解石、白云石边缘(图版Ⅰ-e、f,图版Ⅱ-g~i)。白钨矿粒径较小,多为 0.1~0.2 mm,他形、半自形,白云石具波状消光。

3 样品采集及分析方法

本次对荒田矿床西侧的 10 线、东侧的 20 线钻孔岩心进行采样(图 2、图 3)。其具体描述及特征如表 1 所示。围岩全岩分析在广州澳实矿物实验室测试。将所有样品磨制成薄片,在光学显微镜下、结合背散射图像(BSE)、阴极发光(CL)图像分析,圈定拟分析的微区,然后利用 LA-ICP-MS 对所挑选的白钨矿进行原位微区分析。白钨矿原位微区分析在武汉上谱实验室分析完成,激光剥蚀系统为 GeoLas HD, ICP-MS 为安捷伦电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900)。激光剥蚀过程中采用氦气作为载气,由一个 T 型接头将氦气和氩气混合后进入 ICP-MS 中,激光束斑直径为 32/44 μm,具体分析条件及流程见文献 Liu et al. (2008)。

4 分析结果

从阴极发光图像(图版Ⅲ)上可以看出,早期白钨矿Ⅰ-a发育不完整的环带或不发育环带,白钨矿

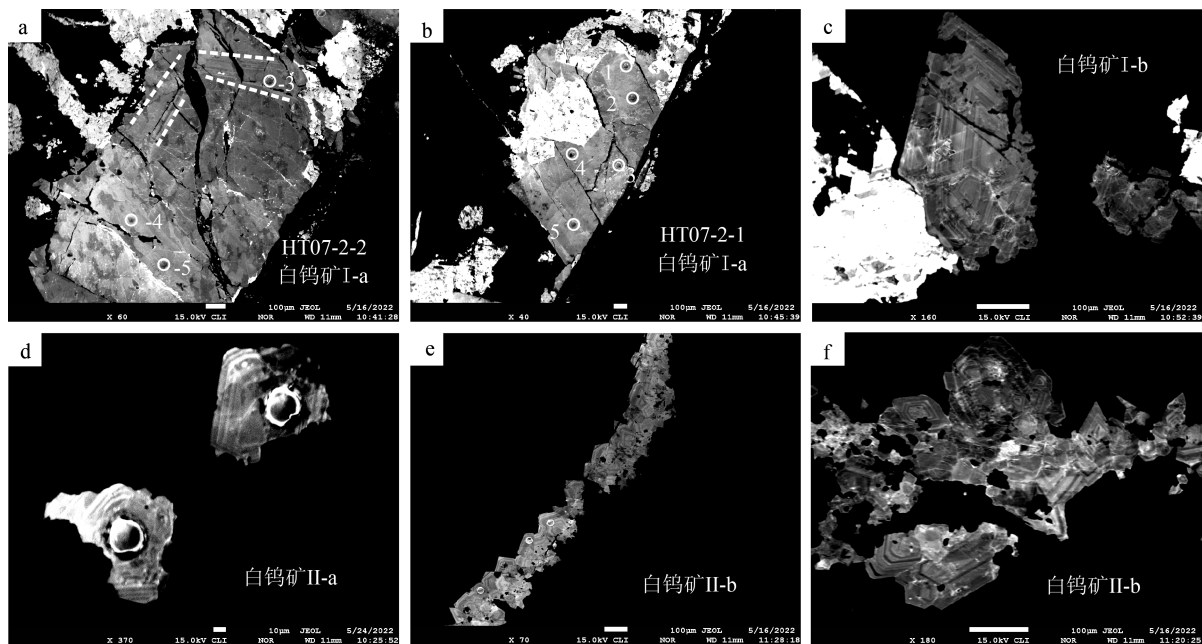
Ⅰ-b、Ⅱ发育明显的振荡环带,环带细密,从矿物颗粒核部到边部依次分布排列规则,表现为核部及边部较亮,幔部较暗,反映了白钨矿的成分不均一,表明白钨矿后期形成过程成矿环境不稳定。研究表明,CL 图像明亮程度与 Mo 含量成反比(Poulin et al., 2016),与 CL 图像暗部分(HT07-2-2-3 测试点)相比,CL 图像亮部分(HT07-2-2-4、-5 测试点)具有较低的 Mo 含量(图版Ⅲ-c)。

表 2 和表 3 给出了围岩及白钨矿各阶段微量元素地球化学数据。荒田白钨矿 Mo 含量总体较低,最高仅为 167×10^{-6} 。白钨矿Ⅰ-a、Ⅰ-b、Ⅱ-a、Ⅱ-b 中 Nb 的平均值分别为 1.28×10^{-6} 、 1.26×10^{-6} 、 1.24×10^{-6} 、 1.19×10^{-6} , Ta 的平均值分别为 0.12×10^{-6} 、 0.11×10^{-6} 、 0.10×10^{-6} 、 0.09×10^{-6} , Nb 和 Ta 的含量从早期一晚期呈下降的趋势。白钨矿中 Sr 含量较高,为 $36.6\times 10^{-6}\sim 619\times 10^{-6}$,平均值为 206.25×10^{-6} 。2 个阶段的白钨矿稀土元素球粒陨石配分曲线(图 4)显示,其稀土元素球粒陨石配分模式不完全相同,除白钨矿Ⅰ-b显示略微向上凸起的稀土元素模式外,其余白钨矿呈现右倾型曲线。总体轻、重稀土元素比值(LREE/HREE)在 1~40.72 之间, (La_N/Yb_N) 值在 1.01~70.06 之间,反映轻、重稀土元素存在显著的分馏。不同成矿阶段的稀土元素总量($\sum REE$)变化范围较大,轻、重稀土元素分馏程度不同。白钨矿Ⅰ-a $\sum REE$ 含量为 $2.14\times 10^{-6}\sim 159.26\times 10^{-6}$,平均为 29.53×10^{-6} ;白钨矿Ⅰ-b $\sum REE$ 含量降低,为 $2.65\times 10^{-6}\sim 15.02\times 10^{-6}$,平均为 7.97×10^{-6} ;白钨矿Ⅱ-a $\sum REE$ 含量为 $0.70\times 10^{-6}\sim 9.72\times 10^{-6}$,平均值为 3.50×10^{-6} ;白钨矿Ⅱ-b $\sum REE$ 含量升高,为 $7.61\times 10^{-6}\sim 70.62\times 10^{-6}$,平均为 34.32×10^{-6} 。白钨矿Ⅰ-a出现了单个颗粒 Eu 正、负异常均有的情况(δEu 值为 $0.58\times 10^{-6}\sim 4.55\times 10^{-6}$)。

表 1 白钨矿样品采集位置及特征
Table 1 Sampling location and characteristics of scheelite

样品编号	取样位置	特征
HT01	ZK2004(32 m)	白钨矿Ⅱ-b,白钨矿呈脉状沿方解石、白云石边缘分布
HT03	ZK2004(368.3 m)	白钨矿Ⅱ-a,白钨矿赋存于石英-碳酸盐脉中
HT04	ZK2004(380 m)	白钨矿Ⅱ-a,白钨矿赋存于石英-碳酸盐脉中
HT05	ZK2004(389 m)	白钨矿Ⅰ-b,白钨矿与萤石、石英伴/共生
HT07	ZK1011(182.65 m)	白钨矿Ⅰ-a,颗粒较大,单个白钨矿分析多个测点
HT10	ZK1011(309.5 m)	白钨矿Ⅰ-a,颗粒较大,白钨矿与萤石伴生,被石英包裹

图版 III Plate III



a. 白钨矿 I-a 发育不完整的环带; b. 白钨矿 I-a 不发育环带; c、d、e、f. 白钨矿 I-b、II 发育完整的环带

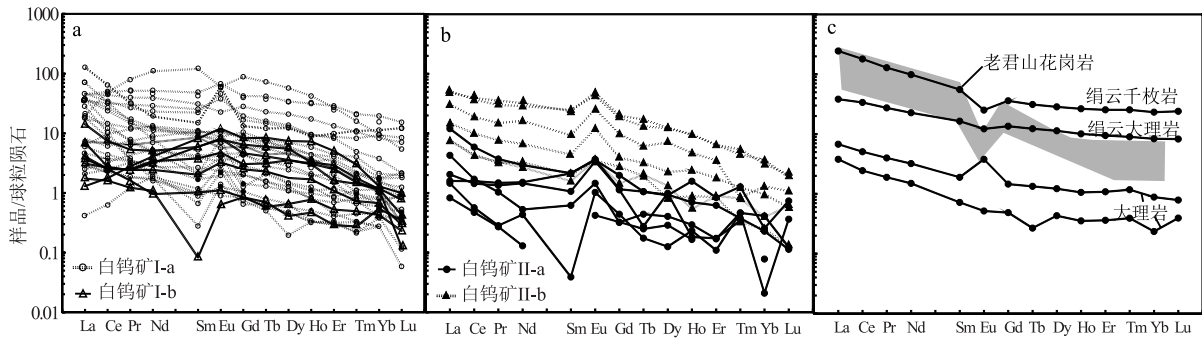


图 4 荒田白钨矿及其围岩稀土元素球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 4 The standardized distribution patterns of the scheelite and its surrounding rocks of REE chondrites

5 讨论

5.1 白钨矿稀土元素替代机制

研究表明,以下 3 种机制被认为是 REE^{3+} 进入白钨矿重要的替代机制 (Nassau et al., 1963; Burt et al., 1989; Ghaderi et al., 1999): ① $2\text{Ca}^{2+} = \text{REE}^{3+} + \text{Na}^{+}$; ② $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} = \text{REE}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$; ③ $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$ (此处 $\square$ 指 Ca 的空位)。

通常,不同的替代机制将导致白钨矿球粒陨石标准化 REE 模式的不同,如果成矿流体中的 Na 含量足够多,则根据公式 (1),离子半径接近 $1.06\text{\AA}$ (MREE^{3+}) 的稀土元素将优先替代 Ca ($1.12\text{\AA}$) 位置,这种替代机制将形成以富集 MREE 的稀土元素

配分模式为特征的白钨矿 (Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2002)。如图 4-a 所示,可发现白钨矿 I-b 具略微向上凸起的稀土元素模式,且白钨矿 I-b 中, ΣREE 含量与 Na 含量相差不大,表明稀土元素可能根据公式 (1) 替代到 Ca 位。然而,大多数白钨矿样品未显示出明显的向上凸起的稀土元素配分模式,且 ΣREE 含量均远大于 Na 含量、 $\Sigma\text{REE} + \text{Y} - \text{Eu}$ 和 Na 含量之间的相关性较差 (图 5-a)。表明公式 (1) 不太可能成为其主要稀土元素替代机制。

如果以公式 (2) 的替代机制为主,白钨矿应富含 Nb^{5+} ,且 Nb 含量接近 ΣREE 含量, Nb^{5+} 和 Nd^{3+} 呈正相关关系 (Dostal et al., 2009)。然而,荒田钨矿床白钨矿各阶段中 Nb 含量远低于 ΣREE 含量。此外,

表 2 荒田矿床白钨矿及围岩稀土元素含量
Table 2 Contents of rare earth elements in scheelite and surrounding rock of Huangtian deposit

样品	测点	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe
10 ⁻⁶																							
HT07-1	1	6.62	6.24	0.35	1.00	0.10	0.13	0.15	0.02	0.05	0.02	0.05	0.01	0.09	0.01	0.38	14.83	14.44	0.40	36.17	50.94	3.13	0.64
	2	8.99	16.40	1.62	5.80	1.50	0.40	1.63	0.23	1.48	0.19	0.62	0.06	0.28	0.03	3.23	39.25	34.74	4.51	7.70	23.03	0.77	0.98
	3	0.67	1.35	0.18	0.77	0.14	0.07	0.22	0.03	0.17	0.02	0.05	0.01	0.05	-	0.42	3.71	3.17	0.54	5.93	10.28	1.31	0.94
	4	1.40	2.69	0.33	1.28	0.40	0.13	0.42	0.06	0.28	0.05	0.07	0.01	0.05	-	0.74	7.17	6.23	0.94	6.65	21.51	0.99	0.94
	5	8.83	14.6	1.39	5.54	1.35	0.48	1.18	0.21	1.13	0.21	0.41	0.05	0.30	0.05	3.82	35.71	32.19	3.53	9.13	21.46	1.13	0.92
	6	4.96	7.51	0.73	2.35	0.60	0.24	0.58	0.09	0.37	0.07	0.14	0.02	0.10	0.01	1.15	17.76	16.39	1.38	11.91	35.30	1.24	0.86
	7	1.49	5.89	1.12	6.10	1.69	0.50	2.14	0.29	1.79	0.33	0.73	0.10	0.36	0.05	6.79	22.58	16.80	5.78	2.90	2.98	0.81	1.07
HT07-2-1	1	4.36	5.20	0.35	0.79	0.15	0.17	0.18	0.02	0.12	0.02	0.06	0.01	0.065	0.01	0.60	11.51	11.03	0.48	23.18	48.33	3.06	0.77
	2	16.70	20.30	1.49	3.77	0.32	0.46	0.29	0.05	0.28	0.06	0.14	0.03	0.19	0.02	1.52	44.08	43.02	1.06	40.72	61.50	4.55	0.77
	3	0.59	1.99	0.41	2.45	0.64	0.26	0.93	0.10	0.62	0.11	0.34	0.03	0.11	0.03	2.98	8.61	6.35	2.26	2.81	3.96	1.05	0.96
	4	0.01	0.39	0.12	0.86	0.18	0.05	0.17	0.02	0.12	0.02	0.05	0.01	0.05	-	0.57	2.14	1.70	0.44	3.88	1.54	0.89	0.78
	5	10.70	27.00	3.76	18.40	4.74	1.31	5.76	0.86	5.29	0.98	2.20	0.27	1.39	0.18	18.4	82.89	65.96	16.93	3.90	5.51	0.77	1.04
HT07-2-2	1	8.77	9.01	0.68	2.18	0.32	0.23	0.26	0.08	0.36	0.06	0.20	0.02	0.14	0.02	1.37	22.34	21.20	1.14	18.61	44.76	2.40	0.67
	2	4.15	8.84	1.17	5.09	1.57	0.64	1.63	0.26	1.52	0.25	0.67	0.08	0.30	0.05	5.09	26.23	21.46	4.77	4.50	9.84	1.21	0.97
	3	1.69	4.24	0.60	3.30	1.29	0.33	1.25	0.17	1.18	0.21	0.41	0.04	0.17	0.01	3.68	14.90	11.46	3.44	3.33	7.01	0.78	1.03
	4	10.9	20.9	2.50	10.8	3.40	2.65	3.44	0.55	3.18	0.53	1.45	0.21	1.58	0.21	13.3	62.30	51.15	11.15	4.59	4.94	2.34	0.94
	5	1.09	2.28	0.32	1.38	0.26	0.11	0.41	0.06	0.32	0.04	0.11	0.02	0.13	0.01	1.55	6.57	5.45	1.12	4.87	5.87	1.07	0.93
	6	1.92	3.71	0.70	4.12	1.63	0.59	1.85	0.27	1.39	0.25	0.54	0.05	0.25	0.03	3.61	17.31	12.67	4.64	2.73	5.53	1.04	0.78
HT07-2-3	1	4.59	29.90	7.61	51.00	18.3	3.47	18.1	2.71	14.5	2.38	4.48	0.41	1.63	0.14	28.5	159.26	114.92	44.34	2.59	2.02	0.58	0.98
	2	0.69	1.44	0.17	0.83	0.04	0.08	0.13	0.02	0.14	0.03	0.07	0.01	0.08	0.01	0.84	3.75	3.26	0.49	6.63	6.61	3.00	0.99
	3	0.71	1.74	0.31	2.31	0.80	0.40	0.90	0.13	0.75	0.15	0.25	0.03	0.17	-	2.50	8.65	6.28	2.37	2.64	2.97	1.42	0.90
	4	0.50	1.50	0.31	1.51	0.59	0.20	0.88	0.12	0.73	0.12	0.25	0.02	0.07	-	2.34	6.80	4.60	2.20	2.10	5.33	0.83	0.91
	5	8.35	19.40	2.88	13.40	3.87	2.18	3.97	0.60	3.46	0.54	1.37	0.12	0.64	0.05	10.5	60.86	50.11	10.75	4.66	9.38	1.69	0.97
HT10	1	30.20	39.40	3.03	8.90	2.29	3.47	2.72	0.45	3.11	0.50	1.63	0.28	1.92	0.31	22.4	98.22	87.31	10.91	8.00	11.30	4.25	0.81
	2	10.70	30.10	4.90	24.00	7.34	3.90	8.62	1.56	8.69	1.77	4.76	0.53	3.31	0.39	36.7	110.63	81.00	29.63	2.73	2.32	1.50	1.02
	3	8.06	27.80	4.75	22.10	6.65	3.33	8.15	1.39	8.50	1.84	4.07	0.52	2.63	0.31	33.0	100.17	72.76	27.41	2.66	2.20	1.38	1.08

续表 2

样号	测点	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe
HT05	1	1.64	1.67	0.23	1.48	0.91	0.45	1.33	0.22	1.39	0.18	0.48	0.05	0.20	0.01	3.14	10.24	6.38	3.86	1.65	5.96	1.26	0.59
	2	0.97	1.54	0.15	0.45	0.16	0.06	0.17	0.03	0.10	0.03	0.05	0.01	0.09	0.01	1.27	3.81	3.33	0.48	6.86	7.55	1.19	0.88
	3	0.41	0.98	0.12	0.51	0.01	0.04	0.17	0.02	0.17	0.04	0.09	0.01	0.07	0.01	1.28	2.65	2.07	0.58	3.54	4.08	1.37	1.08
	4	0.31	1.08	0.26	1.90	1.24	0.69	1.70	0.32	1.89	0.41	0.83	0.08	0.22	0.03	4.51	10.95	5.49	5.46	1.00	1.01	1.47	0.86
	5	0.74	1.62	0.23	1.14	0.31	0.19	0.51	0.09	0.45	0.01	0.18	0.02	0.11	0.01	2.19	5.68	4.22	1.46	2.88	4.62	1.43	0.96
	6	0.89	1.53	0.24	1.59	0.58	0.27	0.62	0.12	0.90	0.17	0.27	0.04	0.19	—	2.96	7.41	5.10	2.31	2.21	3.33	1.39	0.80
	7	3.36	4.55	0.51	2.38	0.90	0.47	0.95	0.15	0.91	0.17	0.41	0.04	0.20	0.02	3.00	15.02	12.16	2.86	4.25	11.99	1.54	0.76
HT03	1	0.38	0.97	0.14	0.71	0.33	0.21	0.24	0.04	0.24	0.04	0.10	—	0.04	—	1.83	3.43	2.73	0.70	3.91	7.00	2.23	1.03
	2	0.20	0.29	0.03	0.06	—	0.02	—	0.01	0.07	0.01	—	—	0.01	—	0.44	0.70	0.60	0.10	5.67	10.61	2.60	0.86
	3	0.48	0.88	0.13	0.68	0.16	0.20	0.23	0.01	0.25	0.01	0.03	0.01	—	—	1.59	3.07	2.53	0.54	4.68	—	3.09	0.85
HT04	1	1.01	1.05	0.10	0.25	0.10	0.08	0.07	0.02	0.10	0.02	0.03	0.01	0.07	—	1.03	2.90	2.59	0.31	8.21	10.36	3.09	0.64
	2	0.35	0.35	0.03	0.20	0.01	0.06	0.09	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	—	0.01	0.91	1.17	0.99	0.18	5.34	70.06	4.27	0.65
	3	2.85	3.60	0.35	1.37	0.33	0.21	0.41	0.04	0.23	0.09	0.14	0.03	0.04	0.02	2.41	9.72	8.72	1.00	8.71	47.02	1.73	0.75
HT01	1	7.21	11.5	1.41	7.62	1.42	1.48	2.02	0.23	1.80	0.27	0.58	0.02	0.22	0.03	12.5	35.85	30.68	5.16	5.94	23.56	2.67	0.83
	2	1.83	2.58	0.32	1.25	0.24	0.21	0.30	0.08	0.34	0.03	0.15	0.02	0.07	0.02	2.73	7.41	6.42	0.99	6.48	19.67	2.36	0.76
	3	3.53	6.10	0.73	3.11	0.68	0.70	0.80	0.12	0.57	0.14	0.30	0.03	0.16	0.01	6.35	16.98	14.85	2.13	6.97	15.65	2.91	0.88
	4	1.81	2.67	0.30	1.53	0.31	0.20	0.57	0.07	0.21	0.05	0.14	0.01	0.04	—	2.96	7.92	6.83	1.09	6.24	31.04	1.44	0.81
	5	11.5	24.1	3.38	15.1	3.60	2.81	4.10	0.64	3.17	0.54	1.07	0.14	0.52	0.05	18.1	70.62	60.39	10.22	5.91	15.89	2.23	0.94
	6	12.2	22.6	2.85	13.4	3.80	2.48	3.75	0.49	3.12	0.53	1.06	0.11	0.61	0.05	18.3	67.11	57.39	9.72	5.90	14.45	1.99	0.91
绢云千枚岩		58.10	110.50	12.25	46.10	8.50	1.46	7.40	1.17	7.26	1.50	4.21	0.65	3.96	0.61	41.40	263.67	236.91	26.76	8.85	10.5	0.55	0.97
绢云大理岩		9.10	20.70	2.60	10.60	2.52	0.71	2.79	0.46	2.88	0.57	1.57	0.23	1.42	0.21	16.70	56.36	46.23	10.13	4.56	4.60	0.81	1.03
大理岩		1.60	3.10	0.38	1.50	0.29	0.22	0.30	0.05	0.31	0.06	0.18	0.03	0.15	0.02	1.80	8.19	7.09	1.10	6.45	7.65	2.26	0.94
大理岩		0.90	1.50	0.18	0.70	0.11	0.03	0.10	0.01	0.11	0.02	0.06	0.01	0.04	0.01	0.60	3.78	3.42	0.36	9.50	16.14	0.86	0.86

注：“—”为低于检测限

表 3 荒田白钨矿微量元素含量
Table 3 The content of trace elements in Huangtian scheelite

样品	测点	Mo	Li	Na	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	Bi	Pb	Th	U
10 ⁻⁶																												
HT07-1	1	133	0.03	0.74	-	1.69	-	-	0.026	-	0.03	-	0.03	126	9.17	1.32	-	-	0.17	0.03	0.01	-	-	0.11	0.01	0.05	-	0.27
	2	141	0.21	5.94	-	0.10	0.04	-	-	-	-	-	0.01	89.40	9.16	1.32	0.01	-	0.10	0.02	0.01	0.17	-	0.11	-	0.03	0.01	0.37
	3	108	0.07	8.16	-	2.04	0.02	-	0.28	0.28	0.02	0.83	0.03	97.90	9.08	1.24	-	0.06	-	0.03	-	0.22	-	0.09	-	0.03	-	0.26
	4	115	0.01	3.71	-	3.13	0.04	0.01	0.27	-	0.05	0.29	-	101	8.18	1.31	0.04	0.18	0.18	-	0.01	0.08	0.01	0.12	0.01	0.01	-	0.50
	5	107	0.27	4.45	0.29	7.50	0.05	0.06	-	0.09	0.04	0.14	-	275	9.54	1.21	-	-	-	0.02	0.01	0.27	0.01	0.13	-	0.06	0.01	0.92
	6	114	0.31	0.74	0.38	5.97	-	0.53	0.10	-	0.02	0.32	0.03	288	8.85	1.26	-	0.12	0.01	-	-	0.27	0.01	0.093	-	0.04	0.02	0.81
	7	97.10	0.24	-	0.55	45.36	0.05	-	0.44	0.12	0.10	1.66	-	162	7.50	1.32	-	-	0.15	0.21	0.01	0.74	-	0.12	-	0.04	-	0.69
HT07-2-1	1	68.40	-	7.42	-	1.02	-	-	-	-	0.02	-	-	73	8.25	1.23	-	0.06	-	0.01	0.03	0.18	0.01	0.13	-	0.02	-	0.28
	2	79.40	0.05	5.19	1.32	2.36	0.04	0.29	-	0.12	0.16	-	0.08	115	9.73	1.19	-	0.06	0.17	0.02	-	0.10	-	0.13	-	0.09	-	0.76
	3	78	0.06	7.42	0.65	2.96	-	-	0.11	0.27	-	0.36	-	136	8.90	1.30	-	0.12	0.06	-	0.03	0.35	-	0.11	-	0.06	0.01	0.33
	4	69.70	-	1.48	1.14	1.02	0.03	-	0.04	0.32	0.01	0.24	-	59.30	9.28	1.37	0.06	0.12	0.18	0.03	0.03	0.02	0.01	0.12	-	-	0.01	0.26
	5	128	-	3.71	0.31	7.39	0.02	-	-	0.37	0.28	0.08	0.03	386	8.84	1.20	-	-	0.24	0.17	-	3.47	0.01	0.11	0.01	0.83	0.04	0.75
HT07-2-2	1	167	0.10	9.65	12.50	2.82	-	0.27	0.20	-	0.03	0.89	-	158	9.29	1.30	-	-	0.09	0.05	0.01	0.05	-	0.12	-	0.16	-	0.39
	2	101	0.10	1.48	1.01	2.09	0.02	0.19	0.01	0.17	0.17	1.20	0.02	233	9.04	1.29	0.02	0.12	-	-	-	0.30	-	0.10	0.01	0.09	0.01	0.55
	3	113	-	5.94	-	3.09	-	0.02	0.08	0.04	0.11	-	-	110	8.76	1.19	0.03	-	-	-	0.03	0.66	0.01	0.12	-	0.03	0.01	0.67
	4	48.80	0.22	8.90	0.91	1.07	-	0.20	0.05	-	0.16	1.12	-	150	9.38	1.32	-	-	-	0.05	-	0.51	0.11	0.11	-	0.05	0.01	1.46
	5	66.20	-	8.90	0.02	3.18	-	-	-	0.17	-	0.28	0.06	144	9.15	1.37	0.01	-	0.30	0.03	-	0.23	0.01	0.11	0.01	0.02	0.01	0.40
	6	93.90	0.10	2.23	1.77	3.43	-	0.20	0.16	-	0.09	0.50	0.05	293	9.37	1.22	0.03	-	0.13	-	0.01	0.33	0.01	0.14	-	0.09	0.01	0.31
HT07-2-3	1	39.80	0.04	5.19	1.13	1.62	-	1.10	0.42	0.24	0.28	0.29	0.11	117	9.39	1.36	-	-	-	-	0.11	2.24	-	0.10	0.01	0.22	0.06	0.70
	2	103	0.04	8.16	0.76	5.32	-	0.68	-	0.43	0.07	-	0.04	198	8.96	1.23	0.04	-	0.19	-	0.02	0.23	-	0.10	-	0.29	0.01	0.23
	3	115	-	8.16	0.08	3.41	-	-	0.51	-	0.06	0.38	-	205	9.16	1.22	0.03	-	0.27	0.04	0.02	0.24	-	0.12	0.01	0.17	0.01	0.26
	4	101	0.24	7.42	-	8.78	0.01	-	-	0.26	0.02	0.66	-	306	8.11	1.33	0.01	0.06	0.36	-	0.01	0.16	0.01	0.11	0.05	0.54	0.03	0.09
	5	56.10	0.19	5.19	0.47	1.14	-	0.22	0.10	0.38	0.17	0.26	0.01	142	9.00	1.31	0.01	0.24	0.20	0.47	-	1.25	-	0.12	0.08	2.46	0.03	0.43
HT10	1	24.20	-	40.81	-	1.12	0.03	1.03	0.02	0.34	0.33	0.46	0.01	125	9.27	1.39	-	-	0.10	0.16	0.03	0.30	0.01	0.11	0.02	0.21	0.16	0.87
	2	16.70	0.38	17.81	0.12	0.75	0.02	-	0.23	0.22	0.28	1.20	0.07	153	9.49	1.21	-	0.12	0.19	0.03	0.02	0.22	-	0.12	0.01	0.19	0.03	0.74
	3	76.30	-	26.71	-	0.61	0.02	0.39	0.03	-	0.35	1.00	0.06	120	10.10	1.37	0.01	-	0.19	0.06	-	1.27	0.01	0.12	0.01	0.25	0.20	0.73

续表 3

样号	测点	Mo	Li	Na	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	Bi	Pb	Th	U
	1	8.46	-	6.68	-	-	0.02	-	0.06	-	0.04	-	0.01	101	9.27	1.24	-	-	-	-	-	0.10	-	0.13	-	0.03	0.02	0.59
	2	0.38	-	6.68	0.06	0.18	-	-	-	0.33	0.07	-	-	54.90	8.85	1.20	0.03	0.06	0.13	0.04	-	0.12	-	0.12	-	0.02	0.05	0.34
	3	0.75	-	4.45	0.23	0.26	-	-	0.43	0.11	-	-	-	36.60	8.93	1.30	0.01	0.23	0.15	-	-	0.20	-	0.08	-	0.06	0.03	0.38
HT05	4	14.0	0.22	5.19	0.12	-	-	0.41	-	0.11	0.10	-	0.04	47.40	9.28	1.28	-	0.12	-	-	-	0.75	-	0.10	0.01	0.24	-	0.35
	5	4.06	-	8.16	-	2.61	-	0.01	0.24	0.38	0.11	-	0.02	57	9.99	1.28	0.01	-	0.05	-	-	0.42	-	0.11	-	0.05	0.02	0.44
	6	4.35	0.60	2.97	-	2.57	0.03	-	0.20	0.02	0.24	-	0.09	44.40	9.31	1.23	-	-	0.27	0.20	0.10	0.53	-	0.11	-	0.08	0.02	1.06
	7	9.24	-	4.45	-	0.31	-	-	0.16	0.06	0.03	-	0.08	71.90	8.97	1.32	0.04	-	-	0.25	-	-	0.02	0.14	0.01	0.26	0.02	3.91
	1	0.06	0.01	-	-	1.75	0.05	-	-	0.11	0.06	1.96	0.02	127	8.09	1.16	0.02	-	0.09	0.02	-	0.06	0.02	0.11	-	0.11	0.01	2.44
	2	1.09	0.03	3.71	0.80	0.53	0.04	-	-	0.22	0.13	-	-	145	9.15	1.19	0.06	0.80	0.51	0.05	0.07	-	-	0.10	0.01	-	-	0.86
HT03	3	5.15	0.36	14.10	0.14	4.47	-	0.70	-	0.63	-	-	-	91.20	8.70	1.30	0.02	0.14	0.28	0.12	0.04	0.24	-	0.12	0.01	0.03	-	0.70
	1	2.57	0.31	4.45	0.01	0.10	-	0.46	0.20	-	-	-	0.07	54.40	8.32	1.30	0.04	0.01	-	-	0.02	0.14	-	0.11	0.01	0.00	-	1.20
	2	0.70	-	3.71	0.24	1.31	0.04	0.65	-	0.22	0.04	-	-	58.90	9.03	1.24	-	0.24	0.25	-	0.03	0.04	-	0.09	-	0.01	-	1.11
HT04	3	4.76	-	-	-	2.30	0.08	0.68	0.08	0.36	-	1.48	0.22	130	9.13	1.23	0.04	-	-	0.04	-	-	-	0.07	0.01	0.07	0.01	2.30
	1	0.19	-	1.48	0.49	1.87	-	-	-	0.56	0.35	-	0.13	533	9.24	1.32	0.14	0.49	0.24	0.12	0.05	0.24	-	0.08	-	0.04	0.78	2.78
	2	-	0.38	-	-	0.34	-	0.38	-	-	0.05	1.35	-	619	8.97	1.20	0.03	-	0.04	-	-	-	0.01	0.10	0.04	1.85	0.19	0.71
HT01	3	-	0.22	-	0.12	-	-	-	0.35	4.92	0.12	-	-	544	8.13	1.21	-	0.12	-	-	0.11	0.20	-	0.08	0.01	0.17	0.40	1.51
	4	0.06	0.26	-	0.35	-	0.01	1.15	-	0.27	-	2.09	0.08	451	8.87	1.04	-	0.35	0.02	0.12	-	-	-	0.10	-	0.06	0.19	0.79
	5	0.62	0.34	8.16	-	15.29	0.04	-	0.53	0.29	0.31	0.57	0.44	378	9.61	1.19	0.02	-	0.08	0.12	0.25	0.33	-	0.09	-	0.09	0.96	2.93
	6	0.54	1.80	2.23	0.01	0.24	0.07	-	0.64	0.64	0.56	2.26	0.99	455	8.99	1.21	-	0.01	0.55	0.13	0.34	1.59	0.03	0.10	-	0.62	1.11	2.84

注：“-”为低于检测限

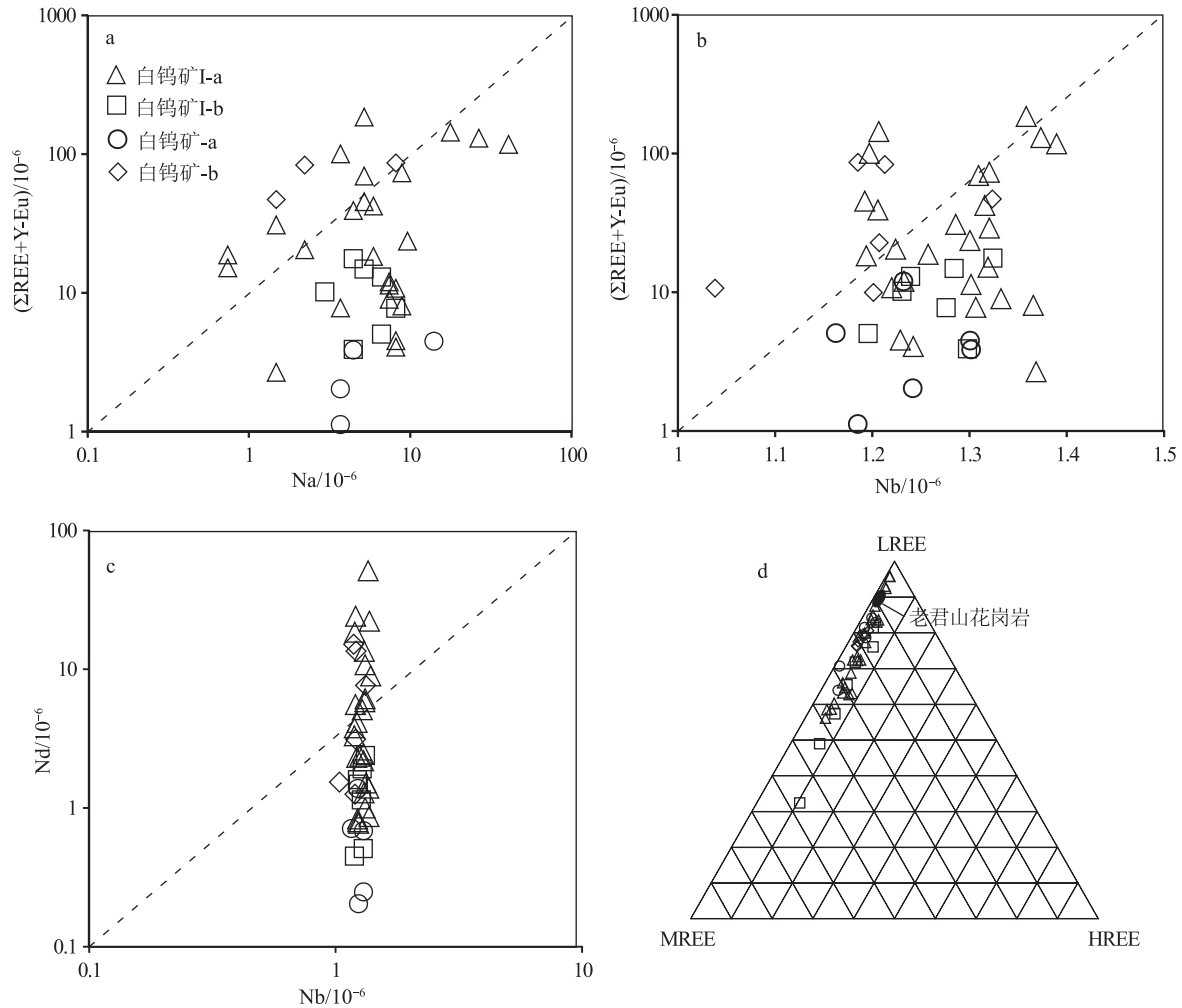


图 5 Na-(Σ REE+Y-Eu)图解(a)、Nb-(Σ REE+Y-Eu)图解(b)、Nb-Nd 图解(c)和 LREE-MREE-HREE 图解(d)
Fig. 5 Diagrams of Na-(Σ REE+Y-Eu) (a), Nb-(Σ REE+Y-Eu) (b), Nb-Nd (c), and LREE-MREE-HREE (d)

在 Σ REE+Y-Eu 和 Nb 图解(图 5-b)中,几乎所有的样品点都偏离 1:1 相关线,且 Nb 与 Nd 之间没有明显的相关性(图 5-c)。所以公式(2)也不太可能是其主要的替代机制。

因此,荒田白钨矿稀土元素替代机制可以用公式(3)解释,稀土元素离子成对地替代到白钨矿晶格中,其位置与 Ca 空位相关。根据库仑定律能量最低原则,Ca 的空位位于 2 个 REE 替代位之间。则在 REE 位置附近存在这样一个空位,使白钨矿可以容纳任何离子半径的稀土元素(Ghaderi et al., 1999)。虽然稀土元素没有优先替代 Ca^{2+} ,但考虑到单个白钨矿出现 Eu 正负异常均有的情况,白钨矿将不会完全继承成矿流体的稀土元素特征。

5.2 白钨矿的 Eu 异常及成矿流体来源

荒田钨矿床与田冲花岗岩脉相连(田冲岩脉位于矿区南缘,老君山岩体北延部分)(Wang et al., 2019),因此,荒田钨矿床与老君山花岗岩之间具有一定的时空关系。稀土元素特征可用于指示成矿流体的来源(Sun et al., 2017; Li et al., 2018)。通过对比发现,荒田白钨矿球粒陨石标准化稀土元素配分模式与老君山花岗岩及其成矿区的南秧田矽卡岩型钨矿床、都龙锡钨矿床中白钨矿的稀土元素配分模式具有类似的特征,呈现轻稀土元素富集特征(曾志刚等, 1998; 蔡倩茹等 2018; 叶霖等 2018),白钨矿三元 LREE-MREE-HREE 图解显示其与老君山花岗岩密切相关(图 5-d)。此外,Sm/Nd 值能够较好地反映源区的特征(刘英俊, 1987)。荒田白

钨矿的 Sm/Nd 值为 $0\sim 0.61$, 平均值为 0.285 ; 老君山花岗岩的 Sm/Nd 值为 $0.20\sim 0.22$, 平均值为 0.204 (刘艳宾等, 2014), 两者 Sm/Nd 值相差不大, 说明其成矿物质来源与老君山花岗岩密切相关。因此推测, 从与老君山花岗岩相关的深部隐伏花岗岩中分异的流体可能是成矿热液的来源, 这与前人的研究结果一致 (Han et al., 2020)。

白钨矿中的 Eu 异常与原生岩浆热液、水岩反应过程中的变化、氧化还原环境的变化、伴生的富稀土矿物及温度有关 (Sverjensky et al., 1984; Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2008; Song et al., 2014; Liu et al., 2017; Liu et al., 2019; Cao et al., 2020)。本次研究中绝大多数样品的白钨矿显示显著的 Eu 正异常, 但 I-a 阶段存在单个白钨矿 Eu 正、负异常均有的情况。老君山花岗岩具有负 Eu

异常的特征, 可以将 I-a 阶段具有负 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}=0.58\sim 0.99$) 的特征归因于深部隐伏花岗岩。但是, 这与绝大多数根据白钨矿稀土元素反演的成矿流体具有正 Eu 异常的特征是矛盾的, 因此荒田钨矿 Eu 异常没有完全继承原生岩浆热液。然而, 在荒田钨矿床中, 围岩主要由大理岩及千枚岩组成, 这 2 种变质沉积岩的球粒陨石标准化模型呈现 Eu 正、负异常均有的特征 (图 4-c), 不能排除岩浆出溶的具有负 Eu 异常热液与此类岩石之间的水岩反应导致产生具有正 Eu 异常的白钨矿的可能性, 此外其还可以为成矿流体提供大量的 Sr (图 6-b)。

白钨矿 Eu 的价态对于研究 Eu 异常与氧化还原条件之间的关系至关重要 (Song et al., 2014)。 Eu^{2+} 在还原条件下更容易取代白钨矿中的 Ca ($\text{Eu}^{2+}\gg$

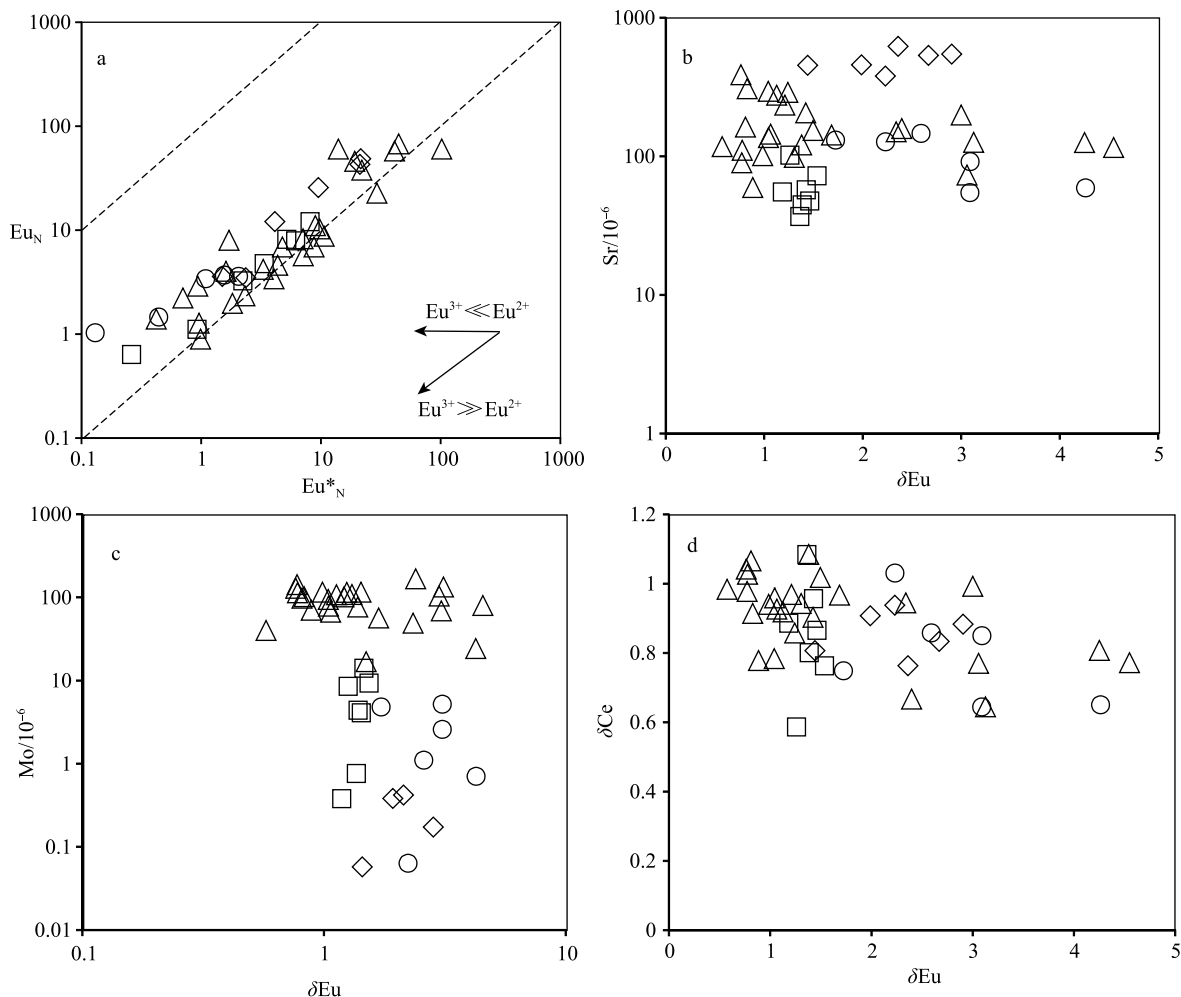


图 6 $\text{Eu}_N^*-\text{Eu}_N$ 图解 (a)、 $\delta\text{Eu}-\text{Sr}$ 图解 (b)、 $\delta\text{Eu}-\text{Mo}$ 图解 (c) 和 $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$ 图解 (d)

Fig. 6 Diagrams of $\text{Eu}_N^*-\text{Eu}_N$ (a), $\delta\text{Eu}-\text{Sr}$ (b), $\delta\text{Eu}-\text{Mo}$ (c), and $\delta\text{Eu}-\delta\text{Ce}$ (d)

Eu^{3+}), 导致正 Eu 异常; 而 Eu^{3+} 表现出与其他 REE^{3+} 类似的行为, 导致 Eu 异常的大小不会变化 (Ghaderi et al., 1999)。Ghaderi 利用 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^*$ (此处 $\text{Eu}_N^* = (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}$) 的比率, 提出一个可用于确定 Eu^{2+} 或 Eu^{3+} 是否在白钨矿中占主导地位的模型 (Ghaderi et al., 1999) (图 6-a)。白钨矿 I 少量样品点落在 1:1 相关线上, 此时 $\text{Eu}^{3+} \gg \text{Eu}^{2+}$, 与该阶段白钨矿的负 Eu 异常一致; 大部分样品点都分布在 1:1 ~ 10:1 $\text{Eu}_N/\text{Eu}_N^*$ 值线之间, 此时白钨矿 $\text{Eu}^{2+} \gg \text{Eu}^{3+}$, 说明成矿流体来源于还原性流体。Einaudi (1981) 提出产于含炭沉积岩的矽卡岩常形成还原性矿物组合, 成矿流体交代含炭地层、氧逸度降低, 使得成矿环境向还原逐渐演化。钻孔研究发现, 荒田矿床龙哈组含石墨等炭质矿物, 反映了还原性特征, 可证实上述结论。白钨矿中的 Mo 浓度及变价元素 Ce 是判断成矿流体的氧化还原有效指数 (Raimbault et al., 1993; Sun et al., 2019)。本文样品中的 Mo 含量最高仅为 167×10^{-6} , 远低于华南地区大冶铜山口铜(钼)矿床中氧化性流体形成的白钨矿 (Mo 含量平均为 730×10^{-6}) (朱乔乔等, 2019), 与赣北石门寺早期还原性流体形成的白钨矿类似 (Mo 含量最高为 77.3×10^{-6}) (陈长发等, 2021), 暗示荒田白钨矿成矿流体来源于还原性流体。Mo 含量从早期到晚期呈下降趋势, 表明成矿流体氧逸度逐渐降低 (图 6-a)。如果白钨矿中 Eu 异常的变化是由成矿流体氧逸度的变化引起的, 则预计 δEu 和 Mo 之间及 δEu 和 δCe 之间存在正相关性 (Sun et al., 2019)。然而, 在白钨矿中未观察到这些相关性 (图 6-c、d), 意味着氧逸度的变化不太可能成为 Eu 异常变化的控制因素。

白钨矿 Eu 异常可能受到其富含稀土的伴生矿物影响 (Song et al., 2014; Liu et al., 2019), 荒田白钨矿伴生矿物主要为萤石, 且只存在于白钨矿 I 阶段。因此伴生矿物也不太可能成为荒田白钨矿出现正 Eu 异常的原因。温度也是影响 Eu 异常的一个重要因素 (Sverjensky et al., 1984; Liu et al., 2017)。在还原环境中, $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下, Eu^{2+} 占主导地位 (Liu et al., 2017)。流体包裹体显微测温数据显示 (Han et al., 2020), 荒田白钨矿床形成温度在 $160 \sim 280^\circ\text{C}$ 之间。因此若在还原环境下, 按照 Eu 的价态和温度之间的关系, 意味着 Eu^{2+} 占主导地位, 对应正 Eu 异常, 故可推测, 造成荒田白钨矿正

Eu 异常的原因之一也可能是温度。

5.3 成矿流体的演化

白钨矿稀土元素和其他微量元素含量可以反映成矿流体的性质和演化 (Sun et al., 2017)。从不同颗粒的稀土元素特征看, 早期的白钨矿相互之间不论 Eu 异常还是轻、重稀土元素的内部分异程度, 均表现出相当大的差异。值得注意的是, 负 Eu 异常和 Mo 含量在单个颗粒中的分布并没有规律性, 核幔边均可出现较高的 Mo 含量及负 Eu 异常。单个颗粒的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值变化范围为 $2.98 \sim 50.94$, 前人对白钨矿、萤石、方解石等研究表明 (Brugger et al., 2000a; Schwinn et al., 2005; 彭建堂等, 2010), 稀土元素在热液矿物中分布不均一, 甚至呈带状分布很常见, 即使在小于 $100 \mu\text{m}$ 的极小区域也能体现 (Brugger et al., 2000b)。一般认为, 颗粒内部稀土元素特征的剧烈变化是矿物沉淀过程中溶液环境不断改变的结果, 反映了热液体系可能处于不断变化的水动力学条件之下 (彭建堂等, 2010)。

由于相似的离子半径和价态, 元素 Y 与 Ho 具有相似的地球化学行为 (Bau et al., 1992)。在同期单一的热液系统中, Y/Ho 与 La/Ho 值相对稳定, 可以作为流体来源的指示 (Bau et al., 1992; Irber et al., 1999)。在 Y/Ho-La/Ho 图 (图 7-b) 中, 白钨矿 I 的 Y/Ho 值大致呈水平分布, 表明它们流体来源相似; 相比之下, 白钨矿 II 的比值变化范围较大, 表明此时成矿流体可能受到流体混合, 推测其受到了大气降水的混合, 氢和氧同位素特征证明大气降水进入了成矿流体中 (Han et al., 2020)。成矿流体在上升过程中与低温大气降水混合, 由于混合作用, 成矿流体的物理化学条件发生了很大变化, 流体中钨的浓度达到过饱和并沉淀, 形成白钨矿。

从 Y-Ho 图解 (图 7-c) 看, 同一期次白钨矿的 Y-Ho 具有明显的正相关关系, 这体现了 Y 与 Ho 之间相似的地球化学行为, 但 Y 与 Ho 的比值变化范围很大, 白钨矿 I -a 中 Y/Ho 值为 $11.97 \sim 44.71$, 平均值 22.40; I -b 为 $10.99 \sim 48.06$, 平均值为 23.24; II -a 为 $27.06 \sim 153.64$, 平均值为 67.67; II -b 为 $33.33 \sim 89.75$, 平均值为 51.73。由于球粒陨石中 Y/Ho 值为 28 (Anders et al., 1989), 推断早期白钨矿 I 阶段存在 Y 亏损或 Ho 相对富集, 而晚期阶段中存在 Y 富集或 Ho 相对亏损, 即流体在演化过程中出现了强烈的 Y、Ho 分异。同一期次的白钨矿及

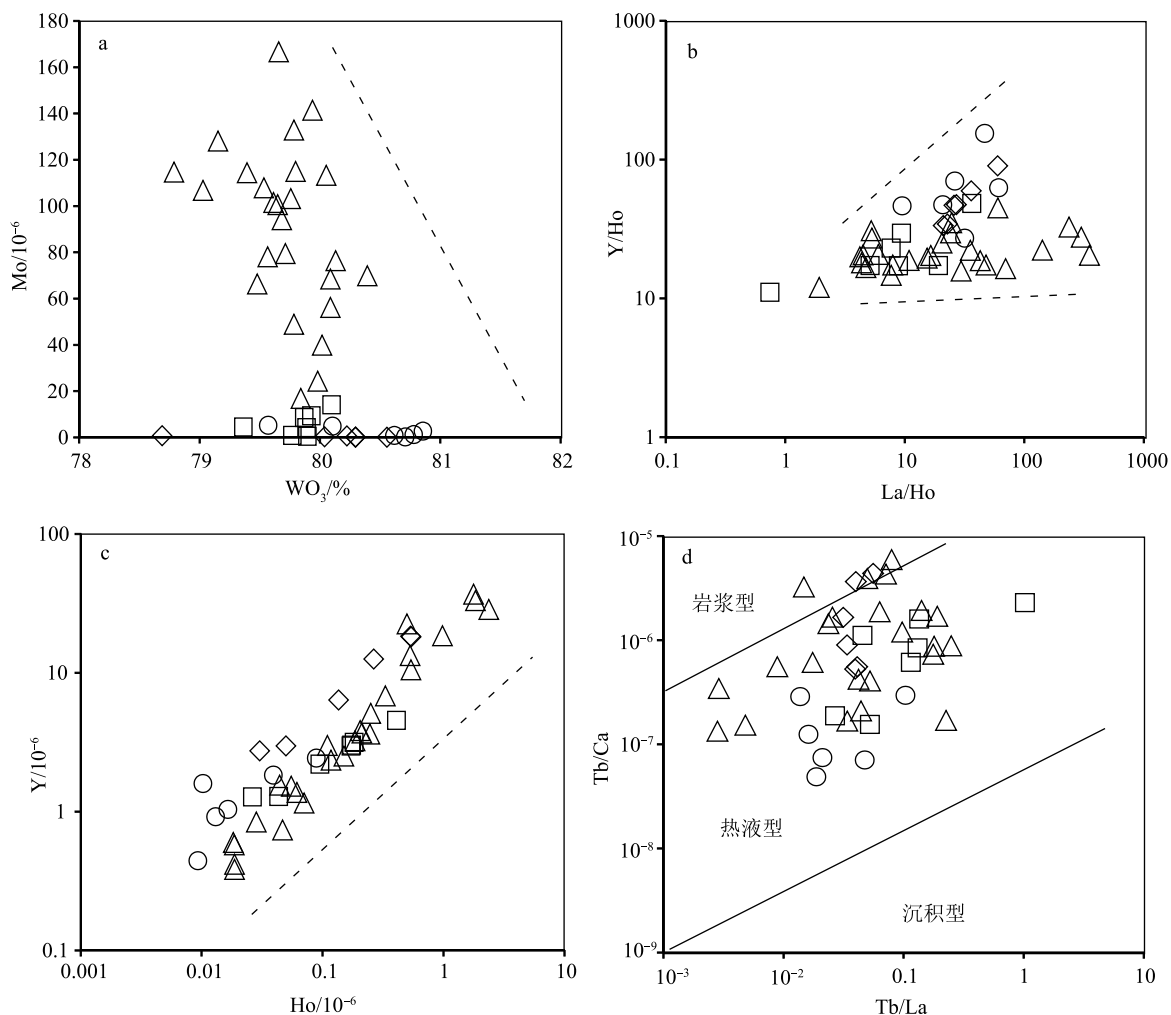


图7 WO_3 -Mo 图解(a)、La/Ho-Y/Ho 图解(b)、Ho-Y 图解(c)和 Tb/La-Tb/Ca 图解(d)

(底图据 Möller et al., 1976; Schönerberger et al., 2008; 李洪英等, 2021)

Fig. 7 Diagrams of WO_3 -Mo(a), La/Ho-Y/Ho(b), Ho-Y(c), and Tb/La-Tb/Ca(d)

同一颗粒不同部位 Y、Ho 含量出现差异很大的情况,表明分异存在强烈的不均一性,因此导致它们的含量及 Y/Ho 值变化较大(张东亮等,2012)。

白钨矿 I 阶段伴生有萤石,表明 HF 和 F 活性高于晚期阶段。由于该阶段的 Nb 和 Ta 含量高于晚期,且实验表明, Nb 和 Ta 在热液中以羟基氟化物络合物的形式达到最高浓度(Timofeev et al., 2017),该阶段中 Nb 和 Ta 含量略高(平均值)的部分原因似乎是 HF 和 F 活性升高。此外, Nb、Ta 等元素在白钨矿中的含量与它们在岩浆热液中的浓度有关(刘英俊等, 1987; 马东升等, 2009),并且由于它们在白钨矿与流体间的分配系数大于 1 ($D_{\text{scheelite/fluid}} > 1$),因此在白钨矿结晶时会倾向于分配到白钨矿中,使其在流体中的含量降低。晚期白钨

矿 Nb 和 Ta 含量较低,可能也是由于早期白钨矿的结晶消耗了流体中的部分 Nb、Ta。

5.4 矿床成因类型

矿床围岩蚀变较强,普遍具方解石化、萤石化、硅化,局部见绢云母化、黄铁矿化、绿泥石化,围岩蚀变与矿石矿物组合特征显示矿床具热液类型特征。此外, Möller et al. (1976) 提出了 Tb/Ca-Tb/La 图解,以区分伟晶岩萤石与热液或沉积成因萤石,该方法后来也被认为可以用来判断(含钙)矿物成因类型,也可以应用于存在萤石共生的其他金属和非金属矿床中(双燕等, 2006; Schönerberger et al., 2008; 张东亮等, 2012; 孙海瑞等, 2014; 李洪英等, 2021)。荒田钨矿床伴生有萤石,矿床围岩为大理岩,含钙矿物分布广泛,因此可用 Tb/Ca-Tb/La 图

解对其成因进行分析。Tb/Ca-Tb/La 图解(图 7-d)显示,绝大多数样品点落入热液区域,仅极少数样品点落到热液成因区外侧的岩浆区,因此可判断荒田钨矿床属于热液型矿床,热液可能来自于与老君山花岗岩有关的深部隐伏岩体。由于荒田矿床围岩为海相沉积碳酸盐岩,富 Sr 等元素,当流体向上运移至围岩裂隙时,引起强烈的水岩反应,大量的 Sr 及 Ca 被带入到成矿流体中,导致白钨矿中 Sr 含量较高,故水岩反应也是控制钨沉淀的重要机制。

6 结 论

(1)白钨矿的稀土元素主要受 $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + \square\text{Ca}$ 的替代机制控制,负 Eu 异常可能继承了深部隐伏花岗岩岩浆流体的性质,正 Eu 异常的原因可能是成矿流体受到了温度和水岩反应的影响,水岩反应也是控制钨沉淀的重要机制。

(2)白钨矿沉淀过程中,稀土元素发生了强烈的不均一的分异作用,不同阶段的白钨矿均显示轻稀土元素富集特征,稀土元素在白钨矿中的分布不均一现象也十分显著,反映了热液体系处于不断变化的水动力学条件。

(3)荒田白钨矿床为中低温热液型矿床,成矿流体可能来自于与老君山花岗岩有关的深部隐伏花岗岩体。成矿流体从早期到晚期逐渐向强还原性演化,伴随着 Mo、Nb、Ta 含量的下降及温度的降低。

致谢:感谢文山州大豪矿业公司、福建省闽西地质大队西畴项目部全体工程师及钱国华高级工程师对野外工作的支持帮助;感谢福州大学紫金地质与矿业学院单思齐、周小深硕士及实验员陈素余对室内实验的帮助;感谢审稿专家对本文提出的诸多宝贵意见。

参考文献

Anders E, Grevesse N. Abundances of the elements: meteoritic and solar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 197-214.

Bau M, Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 45(3): 231-246.

Brugger J L, Lahaye Y, Costa S. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000a, 139(3): 251-264.

Brugger J, Bettiol A A, Costa S, et al. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence[J]. *Mineralogical Magazine*, 2000b, 64(5): 891-903.

Brugger J, Mass 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.

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.

Burt D M. Compositional and phase relations among rare earth elements[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 1989, 21: 259-307.

Cao J, Yang X, Zhang D, et al. In situ trace elements and Sr isotopes in scheelite and S-Pb isotopes in sulfides from the Shiwedong W-Cu deposit, giant Dahutang ore field: implications to the fluid evolution and ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 125: 103696.

Cottrant J F. Cristallochimie et géochimie des terres rares dans la scheelite: Application à quelques gisements français [D]. Ph.D thesis, University of Paris-VI, 1981.

Dostal J, Kontak D J, Chatterjee A K. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metatubidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: genetic implications [J]. *Mineralogy Petrology*, 2009, 97(1/2), 95-109.

Einaudi M T, Meinert L D, Newberry R J. Skarn deposits[J]. *Economic Geology*, 75th Anniversary, 1981, 317-391.

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.

Han R S, Ren T, Li W C, et al. Discovery of the large-scale Huangtian scheelite deposit and implication for the structural control tungsten mineralization in southeastern Yunnan, south China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 121: 103480.

Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(3/4): 489-508.

Li X Y, Gao J F, Zhang R Q, et al. Origin of the Muguayuan veinlet-disseminated tungsten deposit, South China: Constraints from in-situ trace element analyses of scheelite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 99: 180-194.

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.

Liu W, Etschmann B, Migdisov A, et al. Revisiting the hydrothermal geochemistry of europium (II/III) in light of new in situ XAS spectroscopy results[J]. *Chemical Geology*, 2017, 459: 61-74.

Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257: 34-43.

Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis [J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 11(1): 111-116.

- Nassau K, Loiacono G M. Calcium tungstate -III: trivalent rare earth substitution[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24: 1503-1510.
- Poulin R S, McDonald A M, Kontak D J, et al. On the relationship between cathodoluminescence and the chemical composition of scheelite from geologically diverse ore - deposit environments [J]. Canadian Mineralogist, 2016, 54(5): 1147-1173.
- Raimbault L, Baumer A, Dubru M, et al. REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal conditions [J]. American Mineralogist, 1993, 78: 1275-1285.
- Schönenberger J, Köhler J, Markl G. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland[J]. Chemical Geology, 2008, 247(1): 16-35.
- Schwinn G, Markl G. REE systematics in hydrothermal fluorite [J]. Chemical Geology, 2005, 216(3): 225-248.
- 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.
- 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.
- 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.
- Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67: 70-78.
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams-Jones A. An experimental study of the solubility and speciation of tantalum in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 197: 294-304.
- Wang C Y, Han R S, Huang J G, et al. The $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ dating of biotite in ore veins and zircon U-Pb dating of porphyritic granite dyke in the Nanyangtungsten deposit in SE Yunnan, China [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 114: 103-133.
- Zhang Q, Zhang R Q, Gao J F, et al. In-situ LA-ICP-MS trace element analyses of scheelite and wolframite: Constraints on the genesis of veinlet-disseminated and vein-type tungsten deposits, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 99: 166-179.
- 蔡倩茹, 燕永锋, 杨光树, 等. 滇东南南秧田矽卡岩型钨矿床成矿演化[J]. 矿床地质, 2018, 37(1): 116-136.
- 陈长发, 高剑峰, 张清清, 等. 赣北石门寺钨多金属矿床成矿流体演化过程: 白钨矿微区成分限定[J]. 矿床地质, 2021, 40(2): 293-310.
- 程彦博, 毛景文, 陈小林, 等. 滇东南薄竹山花岗岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, 40(4): 869-878.
- 杜胜江, 温汉捷, 张锦让, 等. 滇东南老君山矿集区马卡钨铍稀有金属矿床花岗岩年代学归属[J]. 矿物学报, 2022, 42(3): 257-269.
- 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 滇东南老君山南秧田钨矿床的成矿流体和成矿作用[J]. 矿床地质, 2011, 30(3): 403-419.
- 官容生. 滇东南地区各主要花岗岩体基本特征及相互关系[J]. 云南地质, 1993, 4: 373-382.
- 蓝江波, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南燕山晚期老君山花岗岩的地球化学特征与年龄谱系[J]. 矿物学报, 2016, 36(4): 441-454.
- 李洪英, 杨磊, 陈剑锋, 等. 江南古陆西段木瓜园钨矿床成矿流体演化过程研究[J]. 岩石学报, 2021, 37(3): 911-926.
- 林全胜. 云南西畴红石岩喷流沉积型铅锌铜矿地质特征及找矿意义[J]. 福建地质, 2013, 32(3): 185-192.
- 林全胜. 云南西畴荒田矿区萤石白钨矿地质特征及成因初探[J]. 福建地质, 2014, 33(1): 1-7.
- 刘玉平, 李正祥, 叶霖, 等. 滇东南老君山矿集区钨成矿作用 Ar-Ar 年代学[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 617-618.
- 刘艳宾, 莫宣学, 张达, 等. 滇东南老君山地区晚白垩世花岗岩的成因[J]. 岩石学报, 2014, 30(11): 3271-3286.
- 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1-232.
- 马东升. 钨的地球化学研究进展[J]. 高校地质学报, 2009, 15(1): 19-34.
- 毛景文, 程彦博, 郭春丽, 等. 云南个旧锡矿田: 矿床模型及若干问题讨论[J]. 地质学报, 2008, (11): 1455-1467.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 等. 湘西渣滓溪钨锡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(6): 810-820.
- 秦德先, 黎应书, 谈树成, 等. 云南个旧锡矿的成矿时代[J]. 地质科学, 2006, (1): 122-132.
- 阙朝阳, 张达, 狄永军, 等. 滇东南麻栗坡南温河—西溪一带钨矿控矿要素及深部找矿突破[J]. 地学前缘, 2014, 21(2): 286-300.
- 沈宏飞, 李立兴, 李厚民, 等. 湘南中生代钨锡大规模成矿控制因素: 锆石年龄和微量元素的启示[J]. 地质通报, 2022, 41(2/3): 461-512.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石, 2006, 26(2): 57-65.
- 孙海瑞, 黄智龙, 周家喜, 等. 热液矿床中萤石的稀土元素地球化学及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(1): 185-193.
- 王建伟. 矿产资源地质调查综合评价模型研究[D]. 成都理工大学硕士学位论文, 2015.
- 许赛华, 任涛, 吕昶良, 等. 滇东南白垩纪高分异 S 型花岗岩研究进展[J]. 矿物学报, 2019, 39(2): 149-165.
- 叶霖, 鲍谈, 刘玉平, 等. 云南都龙锡锌矿床中白钨矿微量元素及稀土元素地球化学[J]. 南京大学学报(自然科学), 2018, 54(2): 245-258.
- 云南省地矿局. 云南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1994.
- 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 等. 滇东南南秧田两种不同成因类型白钨矿的稀土元素地球化学特征[J]. 地质地球化学, 1998, 2: 34-38.
- 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(1): 65-74.
- 朱乔乔, 谢桂青, 韩颖霄. 湖北大冶铜山口铜(钼)矿床中钨矿化特征及其地质意义[J]. 地球科学, 2019, 44(2): 441-455.