

文章编号: 1007-3701(2012)03-232-05

滇东南洒西白钨矿床稀土元素地球化学特征 及其成因指示意义

张 彬^{1,2}, 张林奎¹, 石洪召¹, 陈敏华¹, 刘书生¹

(1.成都地质调查中心, 成都 610082; 2.中国地质大学(武汉), 武汉 430074)

摘要: 洒西白钨矿床位于滇东南老君山矿集区内, 呈层状、似层状产出。矿区围岩为一套中深变质岩, 其稀土元素组成特征为: 矿区围岩 LREE/HREE 比值为 4.37 ~ 6.87, δ Eu 为 0.67 ~ 1.49, δ Ce 值为 0.62 ~ 0.98; 外围混合片麻岩 LREE/HREE 比值为 4.51 ~ 5.58, δ Eu 平均为 0.14。矿石 Eu 正异常与 Ce 负异常同时存在说明矿石沉淀时相对高温的热流体和较低温的海水在海底发生了对流混合, 部分样品中 Eu 负异常的形成可能与后期岩浆热液叠加改造作用有关。结合矿床地质特征, 洒西白钨矿床成因为喷流沉积-后期岩浆热液改造型。

关键词: 稀土元素; 地球化学特征; 矿床成因; 洒西白钨矿; 滇东南

中图分类号: P618.67

文章标识码: A

洒西白钨矿床位于我国著名的滇东南锡多金属成矿区之老君山矿集区, 地处滨太平洋与特提斯-喜马拉雅两大构造域的复合部位, 是滇东南老君山地区继南秧田超大型层状白钨矿床之后, 在猛硐岩群地层中发现的又一中型层控型白钨矿床。目前该矿床研究程度较低, 许翠芳等^[1]通过对其成矿规律的研究认为其成因属多期岩浆热液-交代变质叠加改造型, 主成矿期为燕山期的热液叠加作用。笔者对洒西白钨矿的赋矿围岩和白钨矿石及外围的花岗质混合片麻岩的稀土元素地球化学特征进行了研究, 以探讨矿床成因。

1 区域地质背景

老君山矿集区位于扬子陆块东南部被动边缘褶皱带西南端, 属文山-富宁-大新断隆带, 西邻中越边境(图1)。区内地层从老到新依次出露元古界、寒武系、奥陶系、泥盆系、石炭系、三叠系及少量第四系。区内燕山期都龙花岗岩、南温河混合花岗岩广泛出露, 燕山期都龙花岗岩锆石定年获得的可靠年龄范围为 83.3 ~ 96.0 Ma, 侵位时间为燕山晚

期; 南温河混合花岗岩在区内大面积出露, 侵入于元古宇-寒武系地层中, 被燕山期花岗岩侵入, 是都龙-Song Chay 穹隆体的一部分, 其确信的年龄为 420 ~ 440 Ma, 张斌辉等^[2]认为可能存在新元古代花岗岩, 是新元古代和志留纪两期花岗岩搅合未解体的片麻状花岗杂岩。区内构造以文山-麻栗坡断裂、马关断裂及其所挟持的南温河片麻岩穹隆构造为主体, 控制着区内主要矿产的分布。

2 矿床地质特征

矿区地层主要为已变质的新元古界猛硐岩群, 其中上段岩性为二云母片岩、绢云母片岩、黑云母片岩; 中段主要为黑云母石英变粒岩夹二云母片岩、黑云母片岩, 是区内主要的含矿层位。白钨矿呈星点状或斑点状在黑云母石英变粒岩中不均匀分布, 局部构成工业矿体, 呈层状、似层状产出; 下段岩性为黑云母斜长片麻岩、黑云母片岩、二云母片岩。志留纪花岗质混合片麻岩主要分布于矿区外围。

围岩蚀变主要为绿帘石化、硅化、电气石化等。矿石主要金属矿物有白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿, 偶见黄铜矿、毒砂、方铅矿。白钨矿一般以星点状、小团块状产出, 部分沿层理聚集形成条带状、条纹状的富矿脉, 少量后期石英脉、含电气石石英脉中的白钨矿呈囊状、团块状产出。

收稿日期: 2012-03-14; 修回日期: 2012-05-05

基金项目: 中国地质调查局地保项目“云南麻栗坡矿产远景调查”(编号: 1212010880402)。

作者简介: 张 彬(1984—), 男, 助理工程师, 主要从事区域地质、矿产地质调查研究工作, Email: cgszbin@hotmail.com。

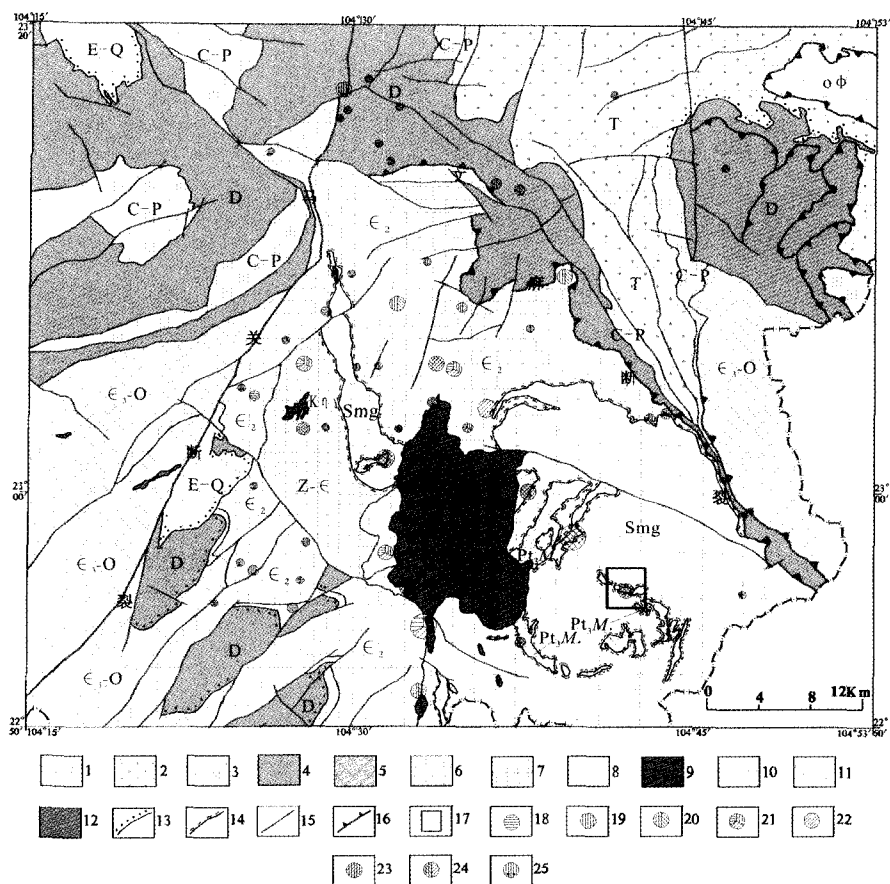


图1 云南省老君山矿集区地质构造简图

Fig. 1 Simplified geological map of Laojunshan ore-district, Yunnan province

1.古近系-第四系(E-Q);2.三叠系(T);3.石炭-二叠系(C-P);4.泥盆系(D);5.上寒武统-奥陶系(E_3-O);6.中寒武统(E_2);7.震旦-寒武系(Z-E);8.新元古界猛洞岩群($Pt.M.$);9.燕山期花岗岩;10.志留纪混合花岗岩(片麻岩);11.镁铁质-超镁铁质岩石;12.辉绿岩;13.沉积不整合;14.混合岩化接触界线;15.断层;16.逆冲推覆断层;17.矿区位置;18.铜矿床;19.铅矿床;20.铅锌矿床;21.锡多金属矿床;22.锡矿床;23.钨矿床;24.钨锡矿床;25.铋矿床

3 稀土元素分析结果及地球化学特征

14件岩石稀土元素分析结果列于表1,其地球化学特征如下:

片岩 ΣREE 含量在 $141.68 \times 10^{-6} \sim 206.58 \times 10^{-6}$,平均 172.22×10^{-6} ,黑云母石英变粒岩 ΣREE 含量在 $139.17 \times 10^{-6} \sim 194.16 \times 10^{-6}$,平均 157.55×10^{-6} ,片岩及变粒岩岩石中La/Yb比值为1.02~17.54,大部分样品在4.52~7.32之间,LREE/HREE比值为4.37~6.87,最高达11.70, δEu 为0.67~1.49之间,具弱的正异常或弱的负异常; δCe 值为0.62~0.98,具弱的负异常。其中样品ZK2302B6 ΣREE 含量较低,为34.23,LREE/HREE为1.94,无明显的分馏。花岗片麻岩 ΣREE 含量明显较高,其中一件为 379.69×10^{-6} ,LREE/HREE比值平均为5.04,La/Yb

比值平均为4.50,为轻稀土富集型; δEu 平均为0.14,为明显的负异常, δCe 为1.03~1.04,为弱的正异常。

4 讨论与结论

Eu异常的形成与它在自然界中存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 有关,在还原条件下,Eu元素主要以二价态形式存在,由于电荷数的减少和离子半径的相对增大,使Eu常表现出与其他三价稀土元素不同的地球化学性质,在地质地球化学作用过程中与其他元素分离,从而出现Eu异常。丁振举等^[3]认为矿石中产生Eu异常的原因可能有两种:一是矿石沉淀时从成矿热液中继承了相对富Eu的特征;二是矿石形成后,后续的变质变形或流体作用导致Eu异常。

表1 酒西白钨矿床矿石及围岩稀土元素分析结果($\times 10^{-6}$)

Table 1 Rare earth elements content of ores and wall-rocks in Saxi scheelite deposit

送样号	D2500B1	D2500B5	D2500YQ8ZK2302B1	ZK2302B3	ZK2302B4	ZK2302B6	ZK2302B8	ZK2302B9	ZK802B1	ZK802B3	ZK802B5	ZK802B7	DC27-2	4155ND-1	ZK49-4B16
岩石名称	黑云母石 英片岩	黑云母石 英片岩	二云石英 片岩	黑云母石 英片岩	黑云石英 片岩	含长角闪 石片岩	角闪石英 片岩	花岗质湿 合片麻岩	角闪二云 母石英变 粒岩	黑云变粒 岩	黑云变粒 岩	二云母石 英片岩	纹层状电 气石岩 (大厂)	富电气石的 热液沉积岩 (沙利文)	似砂卡岩 (南秧田)
La	28.70	35.50	74.98	37.20	28.40	41.70	3.35	39.40	34.59	32.00	41.00	31.20	30.00	30.50	40.8
Ce	47.00	53.40	150.87	55.50	46.70	73.50	8.36	77.10	73.77	39.40	63.50	52.80	49.40	43.90	76.7
Pr	6.64	8.11	16.49	7.76	6.55	9.27	1.31	9.02	8.50	7.29	8.96	7.04	7.02	7.08	9.08
Nd	26.70	34.00	55.58	29.80	28.20	38.30	6.82	37.60	29.49	30.90	37.50	29.30	28.50	28.30	35.2
Sm	5.51	6.22	12.52	4.90	5.55	7.16	1.87	8.08	6.91	5.86	6.83	6.03	5.80	5.48	6.07
Eu	2.83	2.33	0.29	1.15	1.38	1.53	0.86	2.27	0.48	1.48	1.76	2.13	2.65	2.18	1.35
Gd	6.15	6.93	12.99	4.03	5.85	6.76	2.44	8.32	6.88	6.09	7.75	6.10	5.97	6.28	5.58
Tb	1.02	1.22	2.56	0.64	0.98	1.20	0.51	1.55	1.24	1.10	1.44	1.10	1.03	1.14	1.06
Dy	6.24	7.49	18.34	3.10	6.00	6.58	3.13	9.14	7.93	7.11	9.12	6.82	6.58	7.43	6.55
Ho	1.39	1.67	4.07	0.54	1.25	1.41	0.67	1.95	1.54	1.42	2.10	1.43	1.40	1.53	1.33
Er	4.14	5.02	12.71	1.45	3.66	4.00	2.02	5.30	4.40	4.36	6.20	4.18	4.23	4.73	4.2
Tm	0.65	0.78	2.11	0.24	0.59	0.59	0.34	0.83	0.66	0.65	0.95	0.63	0.67	0.69	0.689
Yb	4.09	4.70	14.12	1.43	3.47	3.84	2.21	5.19	4.31	4.20	6.12	4.09	4.05	4.44	4.5
Lu	0.62	0.74	2.06	0.22	0.59	0.57	0.34	0.84	0.63	0.56	0.93	0.62	0.66	0.60	0.64
Σ REE	141.68	168.11	379.69	147.96	139.17	196.41	34.23	206.58	181.32	142.41	194.16	153.47	147.96	144.29	193.75
LREE	15.73	12.91	14.98	3.23	1.12	0.29	9.85	527.17	52.13	124.79	2391.73	834.64	100.89	533.03	169.20
HREE	28.70	9.80	13.36	5.18	2.19	0.66	14.01	583.82	90.02	140.65	3956.40	645.68	110.29	569.92	24.55
LREE/HREE	4.83	4.89	4.51	11.70	5.22	6.87	1.94	5.24	5.58	4.59	4.61	5.15	5.02	4.37	6.89
L_{aYbN}	5.03	5.42	3.81	18.66	5.87	7.79	1.09	5.45	5.76	5.47	4.81	5.47	5.31	4.93	6.50
δ Eu	1.49	1.08	0.07	0.79	0.74	0.67	1.23	0.85	0.21	0.76	0.74	1.07	1.38	1.14	0.71
δ Ce	0.83	0.77	1.05	0.80	0.84	0.92	0.98	1.00	1.05	0.63	0.81	0.87	0.83	0.73	0.98

注:DC27-2及4255ND-1数据引自文献[3],ZK49-4B16数据引自文献[4],REE数据不包括Y。测试单位:中国地质大学(武汉)地质过程与矿产国家重点实验室,利用Agilent 7500a ICP-MS分析,详细的样品分析处理过程、分析精度参考文献[4]。

除 ZK2302B6 样品外的 12 件矿区地层样品 Eu 异常类型可明显分为两类,一类具有弱的正异常,一类具有弱的负异常。由于后期岩浆流体具有较强的 Eu 负异常,叠加改造作用不可能形成第一类样品中的正异常,因此, Eu 正异常不应是后期地质作用的结果,而是矿石沉淀时继承的成矿热液的稀土元素特征的反映;第二类中的 Eu 表现为弱的负异常,则可能是原来 Eu 正异常叠加了后期强负异常的流体演化的结果,暗示其多期成矿的性质。

Ce 异常的产生主要与其在氧化环境下以 Ce^{4+} 形式出现有关,矿区地层样品中出现的 Ce 负异常应是成矿热液 Ce 相对亏损的反应。有两种可能,一种是海水/围岩反应不够彻底,由海水演化生成的流体继续保留海水的部分特征;一种是系统深部高度演化的流体在上升过程中通过与下渗的海水

发生混合,被标记上了海水的标志。由于前者不可能使流体同时发育明显的 Eu 正异常。因此 Eu 正异常和 Ce 负异常的同时出现应指示在矿石沉淀时相对高温的热流体和较低温的海水在海底发生了对流混合,是典型喷流沉积成因的证据^[5-9]。

从矿区矿石的稀土元素配分模式图(图 2)上可以明显看出,洒西白钨矿床与大厂锡矿^[10]、加拿大沙利文铅锌矿、南秧田白钨矿^[11]等典型的喷流沉积型矿床具有相似的特征,说明洒西白钨矿床与上述矿床具有相似的成因模式,为喷流沉积成因。ZK2302B6 样品稀土元素配分模式与原始地幔类似,有弱的 Eu 正异常,轻重稀土几乎没有分异,呈一条近于平整的直线,可能代表了刘玉平等^[12]认为的古元古代-新元古代的火山杂岩。

综上所述,洒西白钨矿床成因类型为喷流沉积-后期岩浆热液改造型。

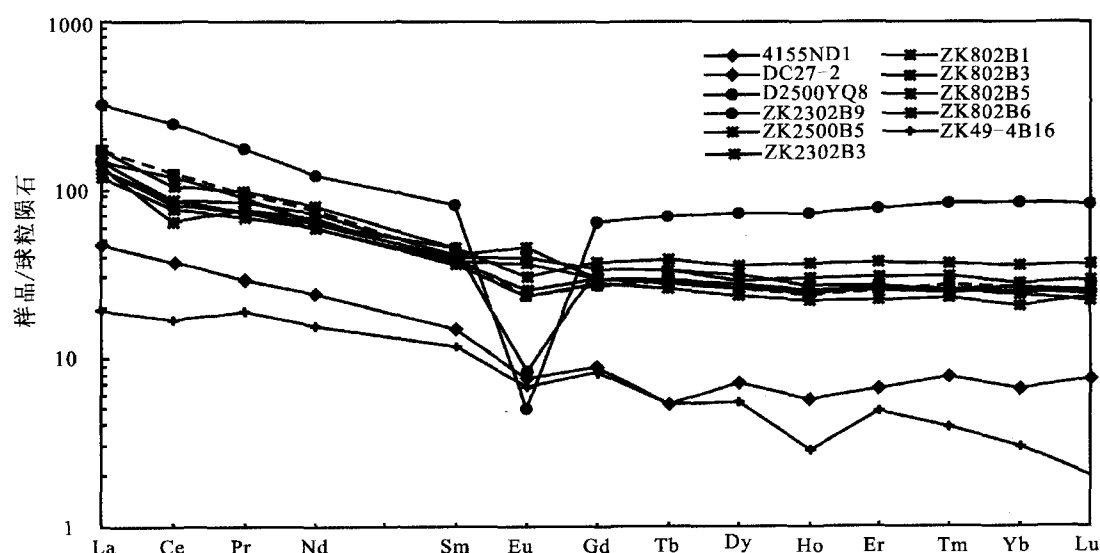


图2 洒西白钨矿石、花岗质片麻岩与大厂锡矿、沙利文铅锌矿稀土配分模式图

Fig.2 Chondrite-normalized REE pattern comparing among Saxi scheelite deposit, Dachang tin deposit and Sullivan Pb-Zn deposit

参考文献:

- [1] 许翠芳,舒培华,王建萍. 云南麻栗坡洒西丫口白钨矿成矿规律[J]. 云南地质, 2010, 29(3): 318-322.
- [2] 张斌辉,丁俊,张林奎,等. 滇东南“新寨岩组”与变质花岗质岩的接触关系及其地质意义[J]. 地质论评, 2011, 57(3): 316-326.
- [3] 丁振举,姚书振,刘丛强,等. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪 [J]. 岩石学报, 2003, 19(4): 792-798.
- [4] Liu Y S, Zong K Q, Kelemen P B, et al. Geochemistry and magmatic history of eclogites and ultramafic rocks from the Chinese continental scientific drill hole: subduction and ultrahigh-pressure metamorphism of lower crustal cumulates[J]. Chemical Geology, 247:133-153.
- [5] Bostrom K, Rydell H, Langbank O J. An exhalative sedimentary deposit[J]. Economic Geology, 1979, 74(5): 1002-1011.
- [6] Marching V, Gundlach H, Moller P. Some geological indi-

- ca-tors for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. *Marine Geology*, 1982, 50(3): 241–256.
- [7] Crerar D A, Namson J, Chyi M S. Manganiferous chert of the franciscan assemblage: i. general geology ancient and modern analogues and implication for hydrothermal convection at oceanic spreading centers [J]. *Economic Geology*, 1982, 77(3): 519–540.
- [8] Yomanoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the franciscan and schimanto terranes [J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52: 65–108.
- [9] Murray R W, Buchholtz T, JONES D L. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale[J]. *Geology*, 1990, 18: 268–271.
- [10] 韩发, RW哈钦森. 大厂锡_多金属矿床热液喷气沉积成因的证据_容矿岩石的微量元素及稀土元素地球化学[J]. *矿床地质*, 1989, 8(3): 33–42.
- [11] 石宏召. 云南麻栗坡南秧田元古界层控白钨矿床地质地球化学特征及成因探讨 [D]. 北京: 中国地质科学院, 2010.
- [12] 刘玉平, 叶霖, 李朝阳, 等. 滇东南发现新元古代岩浆岩: SHRIMP锆石U-Pb年代学和岩石地球化学证据[J]. *岩石学报*, 2006, 22(4): 916–926.

Rare Earth Elements Geochemical Characteristics and Its Implication for Ore Genesis in Saxi Scheelite Deposit, Southeast Yunnan Province

ZHANG Bin^{1,2}, ZHANG Lin-Kui¹, SHI Hong-Zhao¹, CHEN Min-Hua¹, LIU Shu-Sheng¹

(1. Chengdu center of China Geological Survey, Chengdu 610082, China;

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Saxi scheelite deposit is occurred in bed, or stratiform in Laojunshan ore cluster region, southeastern Yunnan province. The wall-rocks are a suit of mesometamorphic rocks. The different rocks have got different rare earth elements composition: wall-rocks have the LREE/HREE ratio of 4.37 ~ 6.87, δEu value of 0.67 ~ 1.49, δCe value of 0.62 ~ 0.98; periphery migmatitic gneiss with LREE/HREE ratio of 4.51 ~ 5.58, average δEu value of 0.14. The positive Eu anomalies and negative Ce anomalies of ore indicated that the ore precipitation by the mixing of relative high-temperature hydrothermal and lower-temperature seawater, while negative Eu anomalies of some samples maybe caused by later magmatic hydrothermal superimposition. The geochemical and geological evidence indicated that Saxi scheelite deposit is formed by exhalative-late magmatic hydrothermal process.

Key words: rare earth elements; geochemical characteristics; ore genesis; saxi scheelite deposit; southeast Yunnan province