

文章编号: 1000-4734(2014)04-0446-05

云南麻栗坡县马卡钨多金属矿床中铍赋存状态研究及意义

杜胜江^{1,2}, 温汉捷^{1*}, 秦朝建¹, 燕永锋³, 杨光树³, 冯鹏宇³

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650000)

摘要: 铍是一种稀有金属元素, 在地壳中的含量约 6×10^{-4} 。目前发现含铍的矿物约有 50 多种, 具有工业价值的铍矿物主要有绿柱石、金绿宝石、硅铍石、日光榴石, 其中最为常见的为绿柱石。近年来, 我们通过对滇东南老君山矿集区北部马卡钨多金属矿床研究, 发现该区伴生有 Be 资源, 且 Be 以独立矿物日光榴石的形式存在, 这与该矿集区其他铍矿床(绿柱石型)有所不同。通过详细的扫描电镜微区分析, 可知研究区的日光榴石与白钨矿、萤石共生。研究表明, 一般与石英脉型 W 矿有关的 Be 矿多为绿柱石型, 而日光榴石多产于夕卡岩型矿床, 故日光榴石的发现, 除了其本身为一种新资源外, 可能还指示了马卡钨多金属矿床的空间成矿模型为上部石英脉型、深部夕卡岩型。

关键词: 日光榴石; 老君山矿集区; 马卡; 钨矿化

中图分类号: P579; P618.72

文献标识码: A

作者简介: 杜胜江, 男, 1986 年生, 博士研究生, 矿物岩石矿床专业. E-mail: 460456480@qq.com

云南麻栗坡县马卡钨多金属矿床属于滇东南老君山矿集区的组成部分, 该矿集区处于特提斯成矿域和环太平洋成矿域的叠合部位, 次一级大地构造单元位于华南褶皱系、哀牢山褶皱系、越北地块、扬子地块交汇处^[1,2]。主要构造有老君山岩体北部的文山—麻栗坡断裂、近东西向的南温河断裂以及南部的马关—都龙断裂。特殊复杂的地质构造造就该矿集区成矿多样、矿种丰富、矿床繁多的地质格局, 除了分布有新寨锡矿、南秧田钨矿、都龙锡锌矿等大型—超大型矿床外, 还伴随形成了铅锌矿床及铍矿床(点), 构成了 Sn-W-Pb-Zn-Cu-稀有-稀散多金属矿集区^[3,4]。多年来, 该矿集区一直倍受地质界关注^[5-13]。根据前人研究结果发现, 铍矿是老君山矿集区一类很重要的稀有金属矿产, 最常见的是含铍伟晶岩型矿床, 含铍矿物多为绿柱石, 绿柱石多产于岩脉边缘或膨胀部位, 该类铍矿床规模较小, 主要分布于瓦渣—戈岭一带以及老君山岩体西南部的

炭窑地区^[10,13]。本文通过对老君山北缘马卡钨多金属矿床详细的微区矿物学研究, 发现与白钨矿共生的一种特殊含铍矿物为日光榴石, 说明该矿集区除了绿柱石型铍矿外, 还存在日光榴石型铍矿。一般绿柱石多产于石英脉型钨矿之中, 而日光榴石常产于夕卡岩型矿床^[14], 故日光榴石常与夕卡岩型钨矿关系密切。综上所述, 该矿集区日光榴石型铍矿的发现不仅具有重要的资源意义, 而且对马卡钨多金属矿床成因的剖析具有一定的指示意义。

1 矿床地质概况

马卡钨多金属矿床岩性多样, 构造复杂。主要分布的岩浆岩为马卡花岗岩体, 侵位于加里东期; 变质岩类除片岩和大理岩外, 还分布有似层状、层状夕卡岩, 以及少量的角岩, 有的大理岩化不彻底, 还保留原来碳酸盐岩的地质特征(图 1)。构造主要有南北向断裂 F₂, 以及推测的近东北方向延伸 F₅ 断裂(图 1)。

该矿床附近出露地层主要有早古生代中寒武统田蓬组 and 龙哈组, 田蓬组主要为片岩、大理岩化灰岩、大理岩。龙哈组为灰色薄-中层状大理

收稿日期: 2013-11-01

基金项目: 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室“十二五”

项目群(编号: SKLOGD-ZY125-07); 国家自然科学基金(批准

号: 40930425; 41373050; 41173026)

* 通讯作者, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

岩、大理岩化灰岩、白云质灰岩。根据岩性组合特征, 田蓬组从老到新划分为 5 段 ($E_2t^1-E_2t^5$), 下部 (E_2t^1) 以碎屑岩为主夹少量碳酸盐岩; 中部 ($E_2t^2-E_2t^4$) 主要是碎屑岩与碳酸盐岩互层, 夹透镜状、似层状的夕卡岩; 上部 (E_2t^5) 主要为碎屑岩。区内断裂发育, 走向以北东向为主, 同时伴随有大量次级断层, 为成矿流体的运移和沉淀提供了很好的成矿和容矿空间。根据目前勘探工程揭露的地质情况, 钨矿化类型为石英脉型, 白钨矿呈细脉状、网脉状分布于石英脉中, 尚未发现夕卡岩型钨矿。

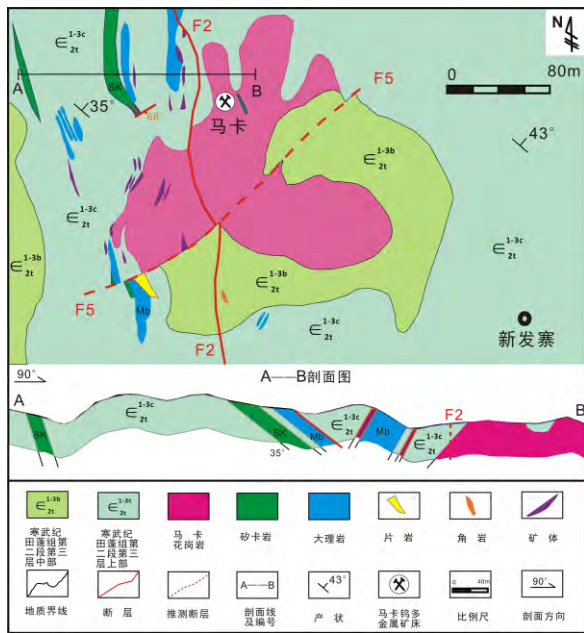


图 1 老君山矿集区马卡钨多金属矿床地质图及剖面图(据云南省麻栗城县天银丰矿业有限公司, 2011)

Fig. 1. Geological sketch map of Maka tungsten polymetallic deposit in Laojunshan ore concentration area.

该矿床矿物种类繁多, 金属矿物主要有白钨矿、闪锌矿(以铁闪锌矿居多)、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿, 含少量的毒砂。值得注意的是本次研究, 在马卡 9401#坑道类发现了一种含 Be 矿物, 经详细微区分析可知为日光榴石。非金属矿物以石英、萤石、云母、方解石、白云石、透辉石、透闪石、石榴子石、阳起石为主, 其次还含有绿帘石、绿泥石等。主要的围岩蚀变类型有硅化、萤石化、夕卡岩化、方解石化、绿泥石化等, 其中与钨矿化关系密切的为硅化和萤石化。

2 样品制备与分析方法

先将野外采集的样品进行微量分析, 此分析

在澳实分析检测(广州)有限公司完成, 分析方法为用高氯酸、硝酸、氢氟酸和盐酸消解后, 用稀盐酸定容, 再用电感耦合等离子发射光谱进行分析, 若 Bi/Hg/Mo/Ag/W 较高, 需要做相应稀释, 再用电感耦合等离子体质谱分析。元素之间的光谱干扰得到矫正后, 即是最后的分析结果。根据微量分析结果, 发现整批样品的 Be 含量均偏高, 有的可达到铍矿的工业品位, 为了查明铍的赋存状态, 我们挑选出了 12 件 Be 含量相对较高的样品专门进行 Be 分析: 在试样中加入过氧化钠熔剂, 充分混和后, 放置在熔炉中, 使之在高温下熔融; 熔融物冷却后用 30% 的稀盐酸进行消解, 然后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析, Be 含量分析结果见表 1。然后精选出 Be 含量最高的 2 个块状样品, 制成电子探针片(切割、研磨、抛光), 再用真空镀膜仪在抛光面上蒸镀一层 20~30 nm 的碳膜。

表 1 马卡矿床 9401 坑道内样品 Be 含量测试结果
Table 1. Be content in samples from No.9401 exploring opening in Maka tungsten polymetallic deposit

样号	w(BeO)/%	样号	w(BeO)/%
9401KC05-1	0.7500	9401ZK2102-11	1.5278
9401KC05-2	0.1111	KC07	0.3056
9401KC06-2	0.0833	ZK2101-4	0.3056
9401KC06-3	0.2222	ZK2102-11	0.5833
9401ZK2101	0.1389	ZK2102-12	0.2222
KC06	0.4167	940y1-3-1	0.1667

微区分析在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成, 使用的仪器是日本电子 JSM-6460LV 低、高真空数字化扫描电子显微镜, 配装 EDAX 公司生产的 X 射线能谱仪; 对矿样进行形态观察、成分分析及元素 X 射线面扫描分析。

3 研究结果与讨论

3.1 矿物成分

2 个高铍含量样品分别为 9401KC05-1 和 9401ZK2102-11。由于 Be 相对原子质量较小, 属于轻元素, 故在能谱分析时, 不能检测出 Be 含量。我们采取的方法是检测除了 Be 之外的元素种类和含量, 再根据各元素比值, 加上矿物其他特征来进行综合判定。从背散射图像可看到, 样品 9401KC05-1 中的日光榴石部分被脉石矿物交代, 具有交代残余结构(图 2)。而从样品 9401ZK2102-11 分析结果可以看到含极少量的 Zn(图 3),

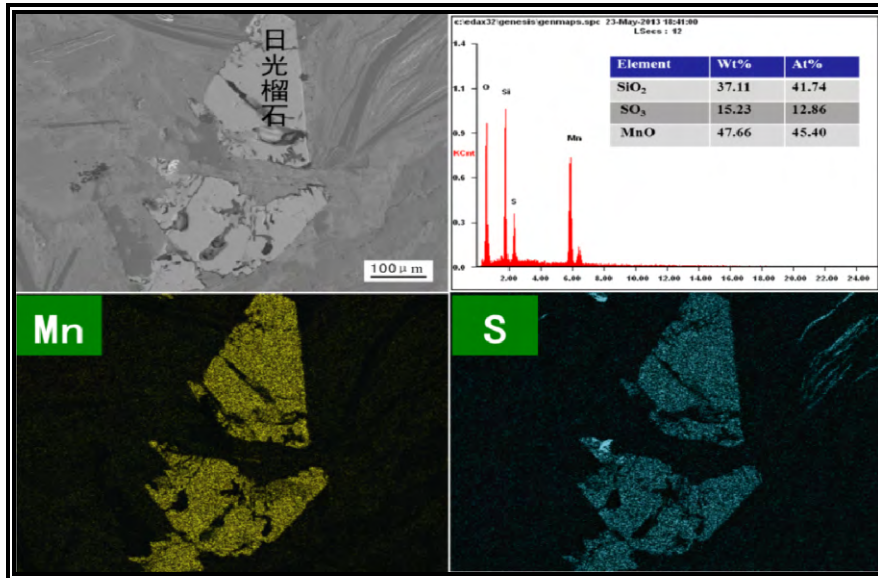


图 2 样品 9401KC05-1 中日光榴石背散射图及特征元素面分布

Fig. 2. Backscattered electron image for helvite from sample (9401 KC05-1) and typical elements distribution.

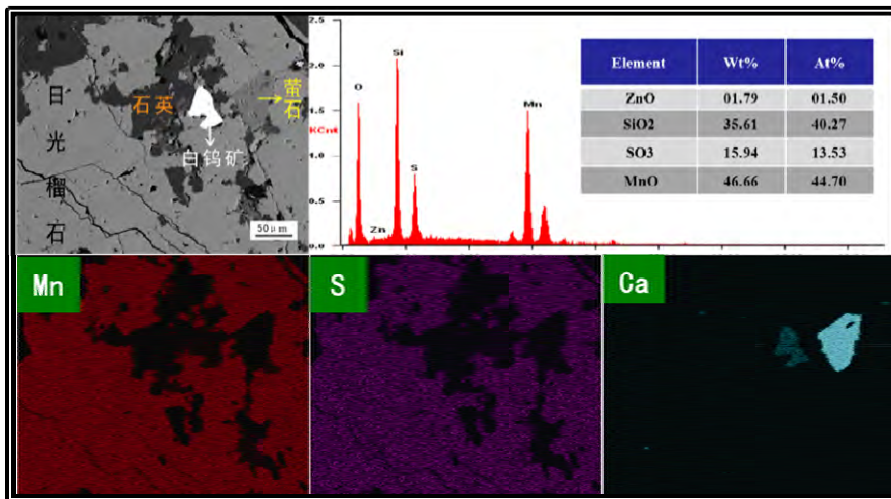


图 3 样品 9401ZK2102-11 中日光榴石背散射图及特征元素面分布

Fig. 3. Backscattered electron image for helvite from Sample (9401ZK2102-11) and typical elements distribution.

虽然日光榴石可形成 3 个类质同象系列，但自然界中产出的日光榴石，常常会或多或少的含有另外 2 个系列的成分^[15]。根据前人对日光榴石晶体习性的研究，日光榴石常具有特征的三角形断面^[16-17]，这一特征从本研究的样品 9401ZK2102-11 背散射图像中可以清楚观察到（图 2）。

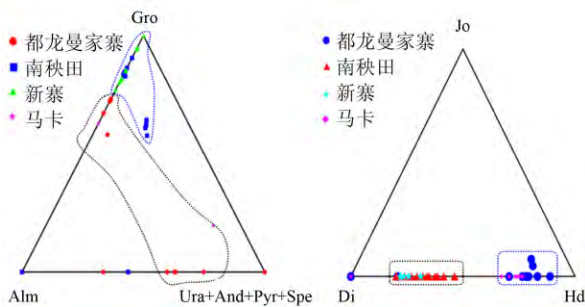
扫描电镜微区分析结果表明，该矿物无论从成分上还是形态结构上，都与日光榴石相吻合。所以，马卡钨多金属矿床中的 Be 赋存状态为以独立矿物日光榴石的形式存在，该铍矿为日光榴石型，这与老君山矿集区其他 Be 矿床（绿柱石型）有所区别。

3.2 讨论

老君山矿集区主要分布有 2 个系列的岩体，前人对这些岩体开展过较多的年代学工作，研究表明，一个是燕山期的老君山花岗岩^[8,13,18-20]，另一个是南温河系列花岗岩^[4,21-22]，侵位于加里东期。该矿集区在印支期时发生了大规模的区域变质作用^[5,12,22]，正是在以上三大地质事件的驱动下，形成了矿种丰富、矿床繁多的地质格局，构成了 W-Sn-Pb-Zn-Cu-稀有-稀散的矿集区。

在老君山岩体东面分布有超大型的南秧田钨矿床，形成于印支期，其矿床类型以夕卡岩型为主，也有石英脉型^[13]。主要的赋矿层位为下寒

武统冲庄组, 含矿夕卡岩产状主要为层状、似层状, 以透辉透闪夕卡岩、阳起石夕卡岩为主。而位于老君山花岗岩北缘的马卡钨多金属矿床, 根据目前探矿工程揭露的地质情况, 钨矿化均为石英脉型, 在似层状、透镜状的夕卡岩中未发现钨矿化。从空间位置看, 马卡钨多金属矿床的含矿地层(田蓬组)位于南秧田钨矿赋矿层位(冲庄组)之上, 初步推测目前马卡 9401 坑道所揭露的夕卡岩(靠上部)与南秧田含矿夕卡岩差别较大, 这与我们前期夕卡岩电子探针研究成果相吻合, 从端元组分图解可清晰的看出, 无论石榴子石还透辉石特征, 都显示了马卡和都龙的夕卡岩极为相似, 而南秧田和新寨的夕卡岩类似(图4)。故靠上部的这类夕卡岩不含矿, 而深部夕卡岩类型可能就靠近南秧田和新寨的夕卡岩类型, 因此深部可能会有夕卡岩型钨矿化。



Gro-钙铝榴石; Alm-铁铝榴石; Ura-钙铬榴石; And-钙铁榴石; Pyr-镁铝榴石; Spe-锰铝榴石; Di-透辉石; Hd-钙铁辉石; Jo-钙锰辉石

图4 老君山矿集区夕卡岩特征矿物石榴子石(左)和透辉石(右)端元组分图解

Fig. 4. End members of garnets (left) and clinopyroxenes (right) from Laojunshan ore concentration area.

研究表明, 一般与石英脉型钨矿有关的 Be 矿多为绿柱石型, 而日光榴石多产在夕卡岩型矿床中, 因此马卡矿床中的日光榴石, 很可能是石英脉型钨矿和夕卡岩型钨矿的重要纽带。另外在微区分析的背散射图中可看到日光榴石与白钨矿和萤石共生的现象(图5), 说明日光榴石和钨矿化关系非常密切, 进一步的佐证了这一推测。因此, 由靠上部的为石英脉型钨矿初步推断该区深部很可能具有寻找夕卡岩型钨矿的巨大潜力。

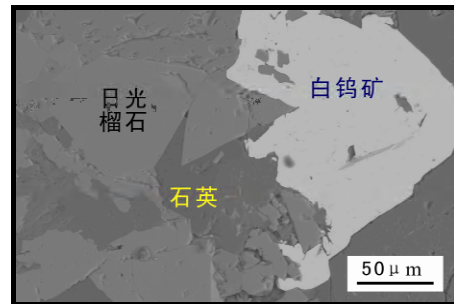


图5 日光榴石与白钨矿共生及日光榴石的特征三角形断面(背散射图像)

Fig. 5. Backscattered electron image for co-existence of helvite and scheelite and typical structure of triangular section from helvite.

4 结论

(1) 利用微区分析手段查清了马卡钨矿中 Be 以独立矿的形式存在。

(2) 首次在老君山矿集区北部的马卡钨多金属矿床中发现了一种新含铍矿物即日光榴石。

(3) 研究区日光榴石的发现不仅具有资源意义, 更重要的是可能对钨矿床成因及探矿工作具有一定的指示意义。

参考文献:

- [1] 张世涛, 冯明刚. 滇东南南温河变质核杂岩解析[J]. 中国区域地质, 1998, 17(4): 390-397.
- [2] 李东旭, 许顺山. 变质核杂岩的旋扭成因——滇东南老君山变质核杂岩的构造解析[J]. 地质论评, 2000, 46(2): 113-120.
- [3] 杨国尼. 云南文山麻栗坡新寨锡矿成矿条件分析[J]. 云南地质, 2008, 27(2): 229-234.
- [4] 冯明刚, 吕伟. 麻栗坡县幅 F48E006011 1/5 万地质图说明书[R]. 云南省地质矿产勘查开发局区域地质矿产调查大队第四研究室, 2000.
- [5] 王学焜. 麻栗坡新寨锡矿床地质地球化学特征[J]. 云南地质, 1994, 13(1): 1-16.
- [6] 张洪培, 刘继顺, 李晓波, 章霞林. 滇东南花岗岩与锡, 银, 铜, 铅, 锌多金属矿床的成因关系[J]. 地质找矿论丛, 2006, 21(2): 87-90.
- [7] 刘玉平, 叶霖, 李朝阳, 宋彪, 李铁胜, 郭利果, 皮道会. 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.
- [8] 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 都龙锡矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩成矿事件[J]. 岩石学报, 2007, 23(5): 967-976.
- [9] 王雄军. 云南老君山矿集区多成因成矿模式及空间信息成矿预测模型研究[D]. 长沙: 中南大学博士论文, 2008.

- [10] 贾福聚. 云南老君山成矿区成矿系列及成矿规律研究[D]. 昆明: 昆明理工大学博士学位论文, 2010.
- [11] 伍伟. 云南老君山成矿区找矿信息集成及勘查靶区优选[D]. 昆明: 昆明理工大学博士学位论文, 2010.
- [12] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 李超. 滇东南老君山地区印支期成矿事件初探——以新寨锡矿床和南秧田钨矿床为例[J]. 矿床地质, 2011, 30(1): 57-73.
- [13] 冯佳睿. 云南麻栗坡南秧田钨矿床成矿流体特征与成矿作用[D]. 北京: 中国地质科学院博士学位论文, 2011.
- [14] 常丽华, 陈曼云, 金巍, 李世超, 于介江. 透明矿物鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [15] 林传易, 朱和宝. 日光榴石的光吸收谱研究[J]. 矿物学报, 1985, 5(2):115-120 .
- [16] Hassan I, Grundy D. The crystal structures of helvite group minerals, $(\text{Mn,Fe,Zn})_8(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ [J]. *American Mineralogist*, 1985, 70: 186-192.
- [17] Holloway W M, Giordano T J, Peacor D R. Refinement of the crystal structure of helvite, $\text{Mn}_4(\text{BeSiO}_4)_3\text{S}$ [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, 28(1): 114-117.
- [18] 官容生. 滇东南构造岩浆带花岗岩体的含矿性探讨[J]. 矿物岩石, 1991, 11(1): 92-101.
- [19] 安保华. 老君山岩体特征和成因及其找矿意义探讨[J]. 西南矿产地质, 1990, 4(1): 30-35.
- [20] 张斌辉, 丁俊, 任光明, 张林奎, 石洪召. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 地质学报, 2012, (4): 587-601.
- [21] Guo Liguang, Liu Yuping, Li Chaoyang, Xu Wei, Ye Lin. SHRIMP zircon U-Pb geochronology and litho-geochemistry of Caledonian Granites from the Laojunshan area, southeastern Yunnan Province, China: Implications for the collision between the Yangtze and Cathaysia blocks [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(2): 101-122.
- [22] 谭洪旗, 刘玉平, 徐伟, 郭利果, 叶霖, 李朝阳. 中-浅正变质岩锆石 SHRIMP 法与 TIMS 法测年结果不一致处理——以滇东南南温河花岗岩为例[J]. 矿物学报, 2011, 31(1): 62-69.

Occurrence of Beryllium in the Maka Tungsten Polymetallic Deposit in Malipo County, Yunnan Province and its Significance

DU Sheng-jiang^{1,2}, WEN Han-jie¹, QIN Chao-jian¹, YAN Yong-feng³, YANG Guang-shu³, FENG Peng-yu³

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

Abstract: Beryllium is one of the rarest metals and its content is about 6×10^{-4} in the earth's crust. There are more than 50 mineral species that contain Be at present. However, the main minerals with economic value are alexandrite, phenacite, helvite and beryl (the most common among them). A new Be resource has recently been discovered in the Maka tungsten polymetallic deposit, north of Laojunshan ore concentration area, southeastern Yunnan Province. Significant is the finding that the occurrence of Be at this deposit is helvite, which is different from other Be beryl-type deposits in the ore concentration area. Furthermore, we observe an intergrowth of helvite, scheelite and fluorite using a scanning electron microscope. Our research shows that Be associated with quartz-vein-type W ore is often beryl and that helvite mainly originates from skarn. Therefore, the significance of the discovery of helvite in the Maka tungsten polymetallic deposit is not only a new type of occurrence for this resource but it can also provide indications of the ore-forming spatial model in which the quartz-vein-type W ore is distributed nearer to the surface and the skarn-type tungsten deposit is located deeper.

Key words: helvite; Beryllium ore; Laojunshan ore concentration area; Maka tungsten polymetallic deposit; Tungsten mineralization