

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2018.02.003

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

叶霖^{1*}, 鲍谈^{1,2}, 刘玉平¹, 何芳^{1,2}, 王小娟^{1,2}, 张乾¹, 王大鹏¹, 蓝江波¹

(1. 矿床地球化学国家重点实验室, 中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550081;

2. 中国科学院研究生院, 北京, 100049)

摘要:云南马关都龙 Sn-Zn 多金属矿床位于滇东南老君山锡锌钨多金属成矿区南部, 是我国三大锡石硫化物矿床之一, 近年来矿区外围西部一金石坡矿段的地质勘探与找矿, 发现矿区深部燕山期隐伏花岗岩外接触带存在大量 W-(Cu-Mo) 矿化, 呈细脉(网脉)状、星点状、团斑状产于碎裂状石榴石-透辉石夕卡岩、节理与裂隙发育的夕卡岩化大理岩及片岩和花岗岩顶部硅化壳接触带。研究表明, 其中矿石矿物-白钨矿以富集 Sn, Mo, Pb, Zn, Cu 为特征, Sr 和 Ba 相对富集, 其稀土配分模式为中等向右倾斜曲线, 这些微量元素富集与稀土元素元素组成特征与隐伏花岗岩基本一致, 仅 Eu 正异常明显, 可能是继承了花岗岩中中长石类矿物的 Eu 正异常特征所致, W 等成矿物质主要来源于深部燕山晚期隐伏花岗岩, 其矿化应与深部隐伏花岗岩侵入活动过程中的结晶分异作用有关, 该成矿阶段, 成矿流体具有较高的温度和氧逸度。此外, 从矿区深部(靠近隐伏岩体)至地表浅部, 矿化类型(W-Fe-Cu-Mo-Sn → Sn-Zn)和夕卡岩类型(无水夕卡岩: 石榴石化和透辉石 → 含水夕卡岩: 绿泥石、阳起石、透闪石)均呈有规律变化, 其垂直分带特征与典型夕卡岩型矿床较类似。因此, 都龙 Sn-Zn 多金属矿床应属于与燕山晚期花岗岩有关的夕卡岩型多金属矿床, 其中层状夕卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果, 矿化类型和围岩蚀变的差异与隐伏岩体距离和控矿构造有关。

关键词:都龙 Sn-Zn 多金属矿床, 白钨矿, 微量元素, 稀土元素, 燕山晚期隐伏花岗岩

中图分类号: P618.2

文献标识码: A

The trace and rare earth elements in scheelites and their implication for the mineralization in Dulong Sn-Zn polymetal ore deposit, Yunnan Province

Ye Lin^{1*}, Bao Tan^{1,2}, Liu Yuping¹, He Fang^{1,2}, Wang Xiaojuan^{1,2},
Zhang Qian¹, Wang Dapeng¹, Lan Jiangbo¹

(1. National Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: As one of the three largest Sn-Zn polymetal ore deposits in China, Dulong ore deposit is located on the southern Laojunshan Sn-Zn-W polymetal mineralization province in south-eastern Yunnan. By geological exploring

基金项目: 云南华联锌铜股份有限公司委托项目(KY20120910), 国家自然科学基金(41173063, 41673056), 中国科学院地球化学研究所“十二五”项目群项目(SKLODG-ZY125-02)

收稿日期: 2018-01-07

* 通讯联系人, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

for the Jinshipo ore block, western of Dulong ore area in recent years, a new mineralization type of W(-Cu-Mo) was discovered. Its ore bodies are hosted in the garnet-diopside skarn and carbonatite with quartz-mica schist of the Middle Cambrian Tianpeng Formation, and the outer contact zones of Later Yanshanian concealed granite, in which the ore mineral-scheelite occur as fine(network) veins, star-like and massive-like. Our research shows that the scheelite is character by rich in Sn, Mo, Pb, Zn, Cu, Sr and Ba, and the Chondrite-normalized REE patterns of the scheelite belong to the LREE-rich type, corresponding to that of Later Yanshanian concealed granite except the obvious positive anomaly of Eu, which might inherit the Eu-rich feature of feldspar in granite. It is suggested that the metallogenic material (such as W etc.) main came from the granite, and the W mineralization is related to the crystallization differentiation of the intrusive rock, in which the metallogenic physical chemistry environment belong to a higher temperature and stronger oxidation environment. Moreover, the scheelite, molybdenite and chalcopyrite is main ore mineral of those ore-forming elements (W, Cu, Mo etc.), and the wall-rock alteration is dominated by garnet and diopside in the deep of ore are. In contrast, the Zn and Sn are the ore-forming elements, which present as sphalerite and cassiterite, and the wall-rock alteration is dominated by chlorite and actinolite in the surface of ore area. The regular mineralization and skarn zoning in vertical mode is similar to that of typical skarn type deposits. It is suggested that Dulong Sn-Zn polymetal ore deposit is a skarn type deposit related to the Yanshanian granite, and the zoned mineralization and wall-rock alteration are controlled by the distance of rock mass.

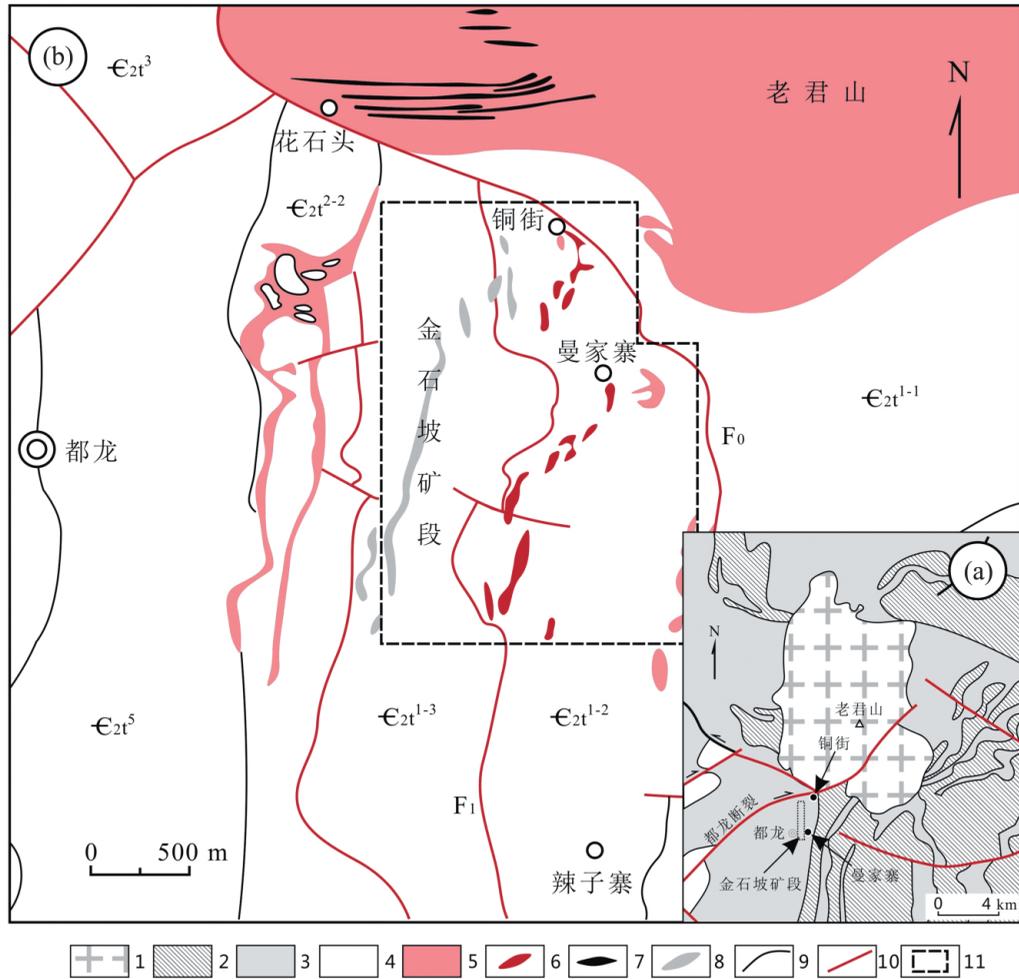
Key words: Dulong Sn-Zn polymetal ore deposit, scheelite, trace elements, rare earth elements, later Yanshanian concealed granite

都龙锡锌多金属超大型矿床是我国滇东南最重要的锡矿资源基地之一,矿区位于云南省马关县都龙镇东侧,由铜街、曼家寨、曼家寨西、金石坡、曼家寨东和辣子寨等矿段组成,矿床中成矿元素以 Sn 和 Zn 为主,伴生 Pb, Ag, Cu, In, Cd, W 和 Mo 等多种有益组分^[1-2],目前,累计已探明 Sn 约 40 万吨、Zn 约 400 万吨,其中伴生 In 约 6000 吨,这些有用元素储量均已达到超大型规模。该矿床的开采历史长达百余年,特别是 20 世纪 80 年代以来在矿床地质研究方面积累了大量研究成果^[3-13],极大地推动了矿区地质研究的深入。但是,由于本矿床成矿作用复杂,在矿床成因认识方面仍然存在较大分歧,如岩浆热液成因^[14-15]、热水沉积^[16-17]、沉积—变质—热液改造成矿^[3-4]等不同观点,难以建立统一的成矿模式,不利于矿区深部及外围地质勘探工作的深入。近年来,都龙锌铜公司在地表开采和云南华联矿产勘探有限责任公司在矿区西部—金石坡矿段找矿勘探中,许多新的地质现象和矿化信息被揭露,特别是在夕卡岩型矿体深部靠近岩体外接触带发现

大量的 W(Cu 和 Mo)矿化,其中 W 矿化类型以白钨矿为主,初步勘探已达到中型矿床规模^[18],对这些新矿化类型的总结和地球化学研究,不仅有利于更好认识都龙矿床成矿作用,而且拓宽了矿区找矿思路,为矿山可持续发展提供新的保障。众所周知,白钨矿含有丰富微量元素和稀土元素,作为钨矿床的主要矿石矿物,白钨矿无疑是这类矿床成矿物质来源和流体演化最直接有效的研究对象,近年来被广泛应用于热液型 W 矿和 Au 矿的矿床地球化学特征和成因研究^[19-25]。本文拟通过矿区白钨矿产出地质特征及其微量与稀土元素研究,为认识都龙大型锡锌多金属矿床的成因提供新的地质地球化学证据。

1 区域及矿区地质特征

都龙矿床位于老君山变质核杂岩之西南部^[26],大地构造背景属于华南褶皱系西端与扬子地块、哀牢山褶皱系等三大构造单元交接部位。区域内大面积出露加里东期南温河和燕山晚期老君山 S 型花岗岩(图 1a),地质地球化学



1.老君山花岗岩(a);2.加里东期片麻状花岗岩(a);3.下寒武统(a);4.泥盆系(a);5.下寒武统新寨岩组第一段下亚段;6.下寒武统新寨岩组第一段上亚段;7.下寒武统新寨岩组第二段;8.中寒武统田蓬组第一段;9.中寒武统田蓬组第二段;10.老君山花岗岩(γb^{3a-b});11.南温河花岗岩(加里东期片麻状花岗岩);12.夕卡岩型Sn-Zn矿体;13.岩浆热液脉状W-Sn-Cu-Mo矿体;14.夕卡岩;15.地质界线;16.断层;17.研究区

图 1 都龙 Sn-Zn 多金属矿区地质简图(据文献[18]修改)

Fig. 1 Simplified geological map of the Dulong Sn-Zn polymetal ore area(modified after ref. [18])

和锆石 SHRIMP 年龄研究结果^[5]表明,前者形成于 440~420 Ma,并经历了印支期区域动力变质改造,而燕山晚期老君山花岗岩主体出露于矿区北侧,平面上呈椭圆状,南北长约 14 km,东西宽约 9 km,面积约 134 km²,该岩体为复式岩体,并向南倾伏于矿区深部,地表见多条燕山晚期花岗岩脉,根据该岩体的产状、岩石结构构造特征及同位素年龄差异可以划分为二期^[5,13,27-28]:第一期(γb^{3a})为中—粗粒二云母

二长花岗岩(87.2~96 Ma),分布于复式岩体边缘;第二期(γb^{3b})为中—细粒二云母花岗岩(86.8 Ma),呈岩株侵入第一期二云母二长花岗岩中,且该期花岗岩浅侵位时也形成了同期的花岗斑岩脉,呈岩脉、岩枝产出,其形成时代为(86.9±1.4 Ma).区域出露地层以前寒武系猛洞岩群为主,主要为片岩、片麻岩、变粒岩、硅质岩及斜长角闪岩(761±12 Ma^[29]).马关—都龙大断裂呈弧型展布于都龙矿床北东侧,矿区内

主要的控矿构造为 NW 向马关—都龙断裂派生出的一系列 SN 向次级断裂,如铜街—五口碛断裂、花石头—南当厂断裂等,研究表明,这些 SN 向断裂可能为矿液主要运输通道,而在其旁侧的张性断裂是矿质沉淀有利场所^[15]。

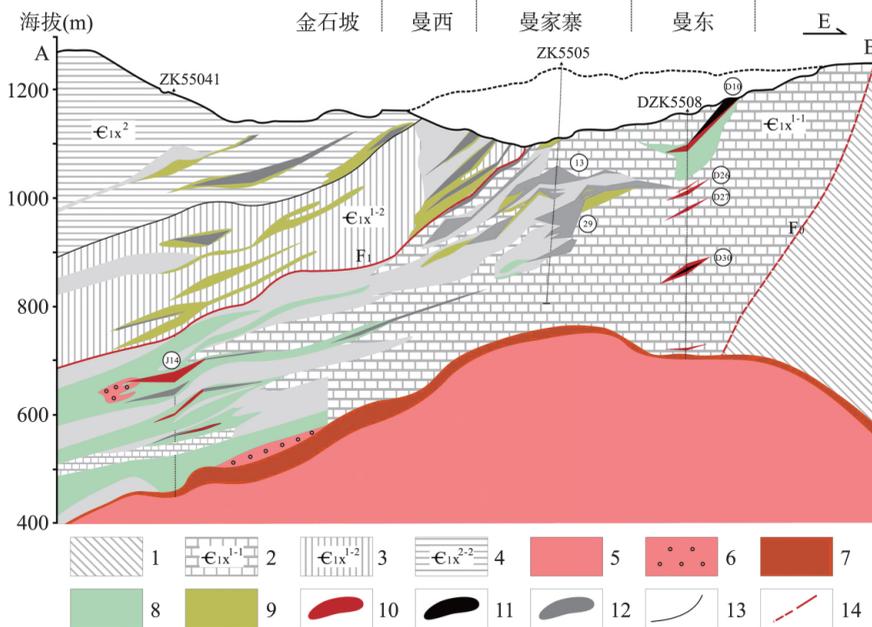
矿区出露地层以下寒武统新寨岩组(ϵ_{1x})为主,由上而下分为两个岩性段,新寨岩组第二段岩性为云母片岩夹钙质大理岩组合,而第一段可分为两个亚段,其中,上亚段($\epsilon_{1x^{1-2}}$)为灰至浅灰色薄至中厚层状细晶钙质、泥质大理岩、夹石英云母片岩,及似层状砂卡岩扁豆体,是 Sn—Zn 工业矿体赋存层位,与下亚段 $\epsilon_{1x^{1-1}}$ 为层间断层(F_1)接触,厚度 90~190 m;下亚段($\epsilon_{1x^{1-1}}$)浅部为灰绿色石英云母片岩、夹少量薄层砂卡岩透镜体,向深部过渡为灰白色中厚层状细至粗晶钙质和白云质大理岩夹片岩,在大理岩与片岩接触部位,形成厚大似层状砂卡岩地质体,厚而富 Sn, Zn, Cu 矿体赋存于这类砂卡岩中,该地层 $\epsilon_{2t^{2-1}}$ 与下伏南温河花岗岩为断层(F_0)接触,厚度 110~330 m。此外,矿区西侧出露中寒武统田蓬组地层,包括第一段(ϵ_{2t^1})和第二段(ϵ_{2t^2}),岩性以碎屑岩与碳酸盐岩互层为主。本矿床 Sn—Zn 主矿体主要赋存于下寒武统新寨岩第一段的似层状夕卡岩中(或附近),呈似层状、透镜状、囊状及网脉状产出,多数与围岩产状基本一致(图 1),在平面上呈南北向呈带状分布,剖面上具叠瓦状排列特征,局部地段可见矿体切穿地层(图 1)。此外,在主矿带外围还发育了 Pb—Zn 碳酸盐型矿化^[30],近年来华联地勘公司在矿区地质勘探找矿过程中,在曼家寨西部—金石坡矿段深部和曼东地区均找到很好的 W 矿化,其规模达到中型矿床^[18]。矿区南北向断层发育,为主要控矿构造(如 F_0 和 F_1),而东西向断层规模均较小,常错断 Sn—Zn 矿体。已有的钻探揭露矿区深部均存在隐伏花岗岩(图 1),其岩性与老君山花岗岩相似,同位素定年结果^[28]表明两者形成时间在误差范围内一致,因此,深部的隐伏花岗岩应是老君山花岗岩向南侧伏组成部分。总体上,本矿床成矿

作用包括夕卡岩→氧化物→硫化物→碳酸盐四个阶段^[2]。矿石中金属矿物主要为铁闪锌矿、锡石、磁铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿、毒砂、白钨矿和辉钼矿等,脉石矿物主要为绿泥石、阳起石、石榴石、透辉石、透闪石、绿帘石、绢云母、石英和方解石等。矿石中变晶结构、交代结构和固溶体出溶结构广泛发育,偶见交代残留胶状结构。矿石构造主要为纹层状—条带状构造、块状构造、片状—片麻状构造、斑点状—斑杂状构造、浸染状构造和脉状—网脉状构造等。

近期矿区地质勘探所发现的 W 矿化主要分布在金石坡矿段深部(图 1b 和图 2),其矿石矿物为白钨矿,矿体自东而西呈倾角 $10^\circ\sim 40^\circ$ 向西(深部)延伸,基本顺层产出,随含矿层发生同步褶曲,部分矿体与含矿层具一定交角($\pm 10^\circ$),平面图上呈南北向展布,横剖面上以多层矿重叠出现,具叠瓦状排列的特征。研究表明,金石坡矿段主要有 $\epsilon_{1x^{1-1}}$ 和 $\epsilon_{1x^{1-2}}$ 两个含矿层:(1) $\epsilon_{1x^{1-2}}$ 下部,即矿区自北向南 700 m 标高以上,主要为夕卡岩型锌铜铅矿体赋存部位,该含矿层矿体厚度大、品位较富,矿化特征及围岩蚀变(夕卡岩化)与曼家寨夕卡岩型 Sn—Zn 主矿化相同,应属其向西延伸部分;(2) $\epsilon_{1x^{1-1}}$ 下部,在下寒武统新寨岩组下部($\epsilon_{1x^{1-2}}$),矿区自北向南 700 m 标高以下至 300 m 标高以上,地质勘探发现具有良好的 W—Cu(—Mo)矿化,该层位是 W—Cu(—Mo)主要赋存地层。经系统工程控制,金石坡矿段已揭露工业矿体 63 个,其中钨金属量超过一万吨^[18]。

地质勘探和我们的研究结果表明,金石坡矿段 W—Cu(—Mo)矿体受构造、隐伏岩体凸起、地层和岩相等多种地质因素控制,其矿化具有以下特征:

(1)分布范围:该类型矿化一般分布于深部隐伏花岗岩顶部 50~200 m 范围内,白钨矿呈细脉(网脉)状、星点状、团斑状产于碎裂状石榴石透辉石夕卡岩中(图 3a)、节理与裂隙发育的夕卡岩化大理岩及片岩(图 3b)和花岗岩顶部硅化壳接触带(图 3c)。研究表明, W 矿化在整



1.南温河花岗岩:黑云母斜长(角闪)片麻岩和斜长变粒岩;2.新寨岩组第一段下亚段:石英云母片岩夹中厚层钙质和白云质大理岩;3.新寨岩组第一段上亚段:中厚层钙质大理岩夹石英云母片岩;4.新寨岩组第二段:灰绿色云母片岩夹钙质大理岩;5.燕山晚期花岗岩(γ_b^{3a-b});6.燕山晚期花岗岩斑岩(γ_b^{3c});7.硅化壳;8.石榴石透辉石夕卡岩(无水夕卡岩);9.绿泥石阳起石夕卡岩(含水夕卡岩);10.W 矿体及编号;11.铜矿体;12.锡锌矿体及编号;13.地质界线;14.断层

图 2 都龙矿区金石坡矿段 153 号勘探线剖面图

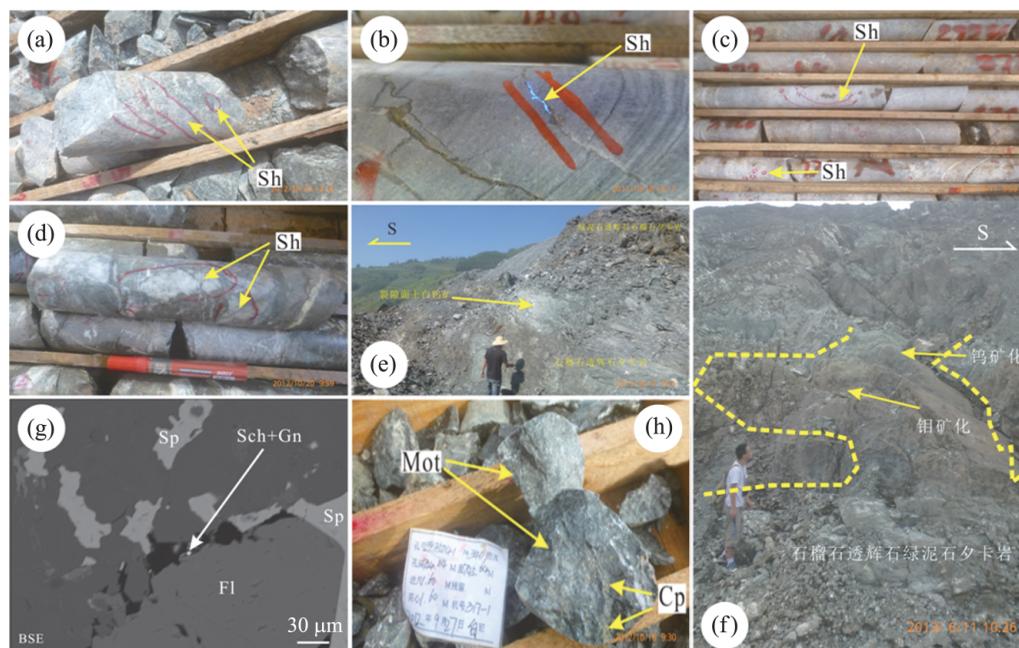
Fig. 2 No.153 section sketch map of Jinshipo ore block, Dulong ore area

个矿区具有普遍性,除金石坡矿段外,曼家寨西钻孔深部也同样存在 0.5~n 米厚的 W 矿化(图 3b 和图 3d)。目前,曼家寨南端露采场已揭露到 Sn-Zn 主矿体深部,其中 Zn 矿化明显减弱,取而代之的是大量 W 矿化(图 3e 和图 3f)。此外,值得一提的是,在一些上部块状 Sn-Zn 矿体中也偶尔出现 W 矿化,如 ZK55033 孔中的块状 Sn-Zn 矿石中 W 含量为 0.2%(化学分析),电子探针分析表明,其中 W 主要以白钨矿细小颗粒产出,与方铅矿共生(图 3g)。此外,W 矿化附近常伴生少量 Cu, Mo 矿化,其中黄铜矿和辉钼矿呈团斑状或细脉浸染状分布于石榴石透辉石夕卡岩中(图 3f 和图 3h)。

(2) 赋矿围岩及蚀变:W-Cu-Mo 矿化赋矿围岩为下寒武统新寨岩组第一段下亚段

(ϵ_{1x}^{1-1}),为都龙夕卡岩型 Sn-Zn 主矿体赋矿层位(ϵ_{1x}^{1-2})下部,岩石类型大体相似,以泥质大理岩夹石英云母片岩为主。矿体附近夕卡岩化强烈,与都龙主矿体夕卡岩化类型差异明显,前者以“含水夕卡岩”为主,包括阳起石化、绿泥石化、透闪石化等,而后者则以“无水夕卡岩”为主,包括石榴石、透辉石化等(图 3a,图 3d 和图 3f)。

(3) 矿物组合:本矿段 W 的产出形式以白钨矿为主,常与磁铁矿其共生,其他硫化物较少,偶见与立方体黄铁矿、毒砂和黄铜矿等,脉石矿物则以方解石和石英为主。在 W 矿化 50 m 范围附近往往出现一定程度 Cu-Mo 矿化(图 3f 和图 3h),局部富集成矿,但连续性较差,部分钻孔揭露铜矿体 Cu 的品位可高达 10% 以上,形成块状硫化矿。



(a)夕卡岩中白钨矿细脉(ZK23037/468 m 附近);(b)大理岩中白钨矿细脉(曼家寨西 ZK79021);(c)隐伏花岗岩接触带中细脉状、星点状白钨矿矿化(ZK87031/272 m 附近);(d)夕卡岩中白钨矿脉(曼家寨西 ZK19021/596 m附近);(e)石榴石透辉石夕卡岩裂隙面上白钨矿化(曼家寨南端露采场);(f)石榴石透辉石绿泥石夕卡岩中白钨矿和辉钼矿化(曼家寨东);(g)块状锡锌石中白钨矿化(电子探针背散射照片,ZK55033);(h)夕卡岩中团斑状辉钼矿和黄铜矿(ZK35041/744 m 附近). Sh,白钨矿;Mot,辉钼矿;Gn,方铅矿;Fl,萤石

图 3 都龙矿区 W(-Cu-Mo)矿化照片

Fig. 3 The photograph of W(-Cu-Mo) mineralization in Dulong ore area

2 样品及分析测试

本研究的白钨矿样品均采自都龙金石坡矿段深部钻孔(包括 ZK43033, ZK14901, ZK95013, ZK123037, ZK79017 等),距深部隐伏燕山晚期花岗岩 10~80 m. 其中,白钨矿多为他形晶,呈细脉状产出,以白色为主. 在电子探针下均未发现明显的环带结构,表明其晶体内部成分较均一. 将所挑选的含白钨矿方解石石英脉岩样研碎至 40~60 目,在双目镜下(荧光)挑选白钨矿单矿物样品至纯度大于 95%用于分析测试. 白钨矿的微量和稀土元素在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完成,分析仪器为 Finnigan-MAT Element ICP-MS,分析方法参见 Qi *et al*^[31],分析过程中采用国际标样 GDPG-1和 OU-6,其稀土元素的分析精度优

于 5%,微量元素分析精度优于 10%,REE 模式采用 Sun and McDonough^[32]球粒陨石推荐值 REE 数据标准化.

3 分析结果

本矿床 10 个白钨矿样品的微量及稀土元素分析结果如表 1 所示.

3.1 微量元素 研究结果(表 1)表明,本矿床白钨矿中含量较高的元素有 Mn, Ni, Zn, Pb, As, Sr, Ba 等,其含量大多大于 10×10^{-6} ,其次为 Li, Ti, Co, Cu, Rb, Mo, Sn, Cr 和 Y 等元素,它们的含量大多为 $n \times 10^{-6}$,此外,白钨矿中 Sc, Ga, Zr, Nb, Ag, Cd, In, Sb, Bi, Th, U, Hf, Ta 和 Re 含量均非常低,常低于 1×10^{-6} . 总体而言,该类矿物微量元素组成具有以下特征:

(1)富集 Pb, Zn 和 Cu 等成矿元素,其含量变化范围较大,分别在“低于检测限”~ 107×10^{-6}

表 1 都龙矿床白钨矿微量及稀土元素组成 ($\times 10^{-6}$)

Table 1 Trace and rare earth elements of scheelite in the Dulong Sn-Zn polymetal ore area ($\times 10^{-6}$)

	ZK43033-63	ZK14901-K4	55037-2	ZK95013	DLS-8	ZK123037	MG12-20	ZK79017	ZK43033-22	ZK43033-67	矿区燕山晚期隐伏花岗岩* ($n=26$)			
											Mean	Min	Max	S.D.
											Li	14.1	1.15	22.4
Sc	1.36	0.33	1.43	1.54	0.68	0.52	0.80	0.57	1.00	0.85	—	—	—	—
Ti	8.56	2.54	3.06	1.34	7.19	4.03	0.46	1.68	71.79	1.72	—	—	—	—
Mn	218	6.57	190	77.2	18.9	21.3	31.3	18.2	87.7	95.7	—	—	—	—
Co	2.06	1.64	2.60	2.27	2.74	3.02	1.10	1.60	1.74	1.89	—	—	—	—
Ni	19.8	16.4	17.5	10.2	17.1	64.7	13.2	15.4	14.2	12.1	—	—	—	—
Cu	7.19	7.65	16.70	4.89	14.03	2.72	2.12	1.61	2.89	2.53	—	—	—	—
Zn	6.62	6.31	5.61	4.39	23.30	17.79	5.86	21.46	9.74	6.26	—	—	—	—
Ga	1.10	0.16	0.72	1.80	0.27	0.92	0.70	0.91	0.37	1.14	25.2	17.5	30.9	3.41
Ge	0.14	0.03	0.08	0.63	0.03	0.15	0.20	0.20	0.13	0.22	—	—	—	—
As	115	84.8	94.1	59.4	170	70.5	45.0	45.6	74.1	85.1	—	—	—	—
Rb	5.77	0.45	0.62	11.24	0.35	0.42	3.46	19.03	0.28	8.77	717	334	1175	251
Sr	131	114	111	266	124	111	101	137	66.7	261	50.1	23.0	99.8	16.9
Zr	0.48	0.18	0.53	0.15	0.30	3.19	0.06	0.05	3.32	0.21	76.8	46.0	98.0	14.6
Nb	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.00	0.02	0.36	0.06	24.3	18.2	36.4	4.00
Mo	19.7	3.75	2.42	9.71	11.5	8.02	10.2	10.5	193	13.7	—	—	—	—
Ag	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.06	0.03	0.09	0.05	0.07	—	—	—	—
Cd	0.07	0.001	0.001	0.05	0.13	0.09	0.09	0.17	1.11	0.07	—	—	—	—
In	0.11	0.06	0.14	0.05	0.07	0.07	0.04	0.05	0.11	0.05	—	—	—	—
Sn	10.2	0.20	1.76	0.91	0.70	0.85	1.12	1.21	23.8	1.00	27.2	15.0	59.0	9.70
Sb	0.73	0.77	0.43	0.25	1.65	0.69	0.41	0.23	0.46	0.37	—	—	—	—
Ba	20.6	1.99	2.17	215.3	3.74	4.00	16.5	61.3	2.08	220	199	79.7	455	87.5
Pb	<IOD	4.39	<IOD	<IOD	0.25	0.26	107	0.54	<IOD	<IOD	—	—	—	—
Bi	0.30	0.19	0.04	0.03	0.02	0.00	0.02	0.09	0.42	0.20	—	—	—	—
Th	0.05	0.03	0.03	0.10	0.04	0.19	0.06	0.06	1.03	0.06	16.4	8.10	24.3	4.46
U	0.16	0.07	0.16	0.12	0.15	0.09	0.16	0.19	0.09	0.19	18.9	9.41	24.5	3.30
Hf	0.02	0.002	0.01	0.03	0.02	0.14	0.03	0.03	0.13	0.03	2.55	1.60	3.10	0.40
Ta	0.64	0.33	0.73	0.54	0.85	0.46	0.22	0.29	0.63	0.54	5.18	3.60	10.4	1.49
Be	168	0.60	2.30	1171	1.33	0.29	86.8	84.2	0.23	234	—	—	—	—
Cr	9.65	4.75	1.87	1.13	3.27	52.5	2.67	3.18	4.10	2.76	—	—	—	—
Re	0.35	0.39	0.36	0.36	0.32	0.36	0.39	0.38	0.33	0.36	—	—	—	—
Y	3.783	0.989	3.965	15.590	1.981	10.350	11.690	11.480	3.366	11.870	12.7	9.80	15.0	1.62
La	5.341	0.479	1.421	28.630	1.888	19.990	10.090	13.680	3.215	19.410	17.0	9.70	24.9	4.02
Ce	8.662	0.674	2.914	53.840	2.278	35.700	26.290	28.770	6.288	34.640	37.3	20.60	52.1	8.90
Pr	1.135	0.075	0.491	6.640	0.272	4.665	4.142	3.930	0.801	4.507	4.23	2.29	5.94	1.03
Nd	4.834	0.306	2.186	22.760	1.296	18.890	19.210	15.870	3.359	16.090	16.0	8.70	22.6	3.97
Sm	1.050	0.064	0.743	5.165	0.246	3.488	4.989	3.802	0.705	3.937	3.54	1.80	4.91	0.93
Eu	0.484	0.044	0.359	2.737	0.188	1.598	2.770	2.129	0.077	2.377	0.29	0.17	0.39	0.06
Gd	1.055	0.086	0.794	4.684	0.231	2.851	4.263	3.637	0.660	3.585	2.90	1.46	3.67	0.76
Tb	0.146	0.020	0.125	0.669	0.033	0.321	0.638	0.583	0.095	0.521	0.46	0.27	0.58	0.11
Dy	0.737	0.105	0.615	3.482	0.158	1.533	3.506	2.626	0.480	2.645	2.31	1.52	2.77	0.42
Ho	0.128	0.029	0.135	0.586	0.037	0.301	0.658	0.495	0.102	0.458	0.38	0.28	0.43	0.05
Er	0.285	0.098	0.306	1.464	0.112	0.713	1.532	1.138	0.316	1.124	1.03	0.79	1.17	0.12
Tm	0.034	0.014	0.038	0.177	0.016	0.066	0.167	0.133	0.034	0.149	0.15	0.11	0.18	0.02
Yb	0.180	0.094	0.215	1.045	0.126	0.397	0.927	0.846	0.209	0.823	0.98	0.80	1.19	0.11
Lu	0.028	0.011	0.046	0.146	0.021	0.053	0.132	0.122	0.032	0.107	0.13	0.11	0.17	0.02
Rb/Sr	0.04	0.004	0.01	0.04	0.003	0.004	0.03	0.14	0.00	0.03	16.9	3.35	51.1	10.6
Nb/Ta	0.05	0.03	0.03	0.06	0.03	0.05	0.01	0.06	0.58	0.10	4.85	3.50	6.10	0.71
Zr/Hf	21.95	89.00	65.75	4.59	18.63	22.96	2.03	1.93	26.37	6.83	20.0	25.5	32.1	1.70
Co/Ni	0.10	0.10	0.15	0.22	0.16	0.05	0.08	0.10	0.12	0.16	—	—	—	—
Y/Ho	29.55	34.10	29.37	26.60	53.54	34.39	17.77	23.19	33.00	25.92	34.03	31.86	37.14	1.38
∑REE	24.10	2.10	10.39	132.03	6.90	90.57	79.31	77.76	16.37	90.37	86.8	48.8	118	86.8
LREE	21.51	1.64	8.11	119.77	6.17	84.33	67.49	68.18	14.45	80.96	78.4	43.3	109	78.4
HREE	2.59	0.46	2.27	12.25	0.73	6.23	11.82	9.58	1.93	9.41	8.34	5.53	10.0	8.34
LR/HR	8.29	3.59	3.57	9.77	8.40	13.53	5.71	7.12	7.49	8.60	9.37	7.31	14.7	9.37
(La/Sm) _N	3.20	4.71	1.20	3.49	4.83	3.61	1.27	2.26	2.87	3.10	3.09	2.57	4.66	3.09
(Gd/Yb) _N	4.73	0.74	2.98	3.62	1.48	5.79	3.71	3.47	2.55	3.52	2.41	1.01	3.11	2.41
(La/Yb) _N	20.00	3.44	4.46	18.47	10.10	33.95	7.34	10.90	10.37	15.90	11.8	5.70	19.3	11.8
δEu	1.41	1.82	1.43	1.70	2.41	1.55	1.84	1.75	0.35	1.93	0.28	0.20	0.41	0.28
δCe	0.85	0.86	0.84	0.94	0.77	0.89	0.98	0.94	0.94	0.89	1.06	1.00	1.08	1.06

注: ICP-MS 测试, “—”未测, “<IOD”低于检测限; * 本课题组数据, 尚未发表

(均值为 22.5×10^{-6})、 $4.39 \times 10^{-6} \sim 23.0 \times 10^{-6}$ (均值为 10.7×10^{-6}) 和 $1.61 \times 10^{-6} \sim 16.7 \times 10^{-6}$ (均值为 6.23×10^{-6}) 之间, 由于这些元素无法呈类质同象形式进入白钨矿晶格, 故其可能以方铅矿、闪锌矿和黄铜矿等显微包裹体形式赋存于白钨矿中;

(2) 富集 Mo 和 Sn 等高温元素, 其含量分别在 $2.42 \times 10^{-6} \sim 193 \times 10^{-6}$ (均值为 28.2×10^{-6}) 和 $0.20 \times 10^{-6} \sim 23.8 \times 10^{-6}$ (均值为 4.18×10^{-6}) 之间, 与深部隐伏花岗岩富集 Sn ($15 \times 10^{-6} \sim 59 \times 10^{-6}$, 均值为 27.2×10^{-6} , $n=26$) 特征基本一致, 类似于华南地区 W 矿床^[33], 而明显高于太古宙绿岩带金矿中白钨矿 (如西澳 Kalgoorlie, Norsman-Cambalda 等^[21,34]) 和剪切带控制的深源热液型金矿中白钨矿 (如大坪金矿^[23]), 这类矿床白钨矿中 Mo 和 Sn 含量均远远低于 1×10^{-6} ;

(3) 相对富集 Sr 和 Ba 等元素, 其含量分别在 $66.7 \times 10^{-6} \sim 266 \times 10^{-6}$ (均值为 142×10^{-6}) 和 $1.99 \times 10^{-6} \sim 220 \times 10^{-6}$ (均值为 54.8×10^{-6}) 之间, 与深部隐伏花岗岩富集 Sr ($23.0 \times 10^{-6} \sim 99.8 \times 10^{-6}$, 均值为 51.1×10^{-6} , $n=26$) 和 Ba ($79.7 \times 10^{-6} \sim 455 \times 10^{-6}$, 均值为 199×10^{-6}) 的特征一致. 尽管这两种微量元素在白钨矿中富集程度较高, 但其含量远远低于太古宙绿岩带金矿中白钨矿 (如西澳 Kalgoorlie, Norsman-Cambalda 等, Sr: $341 \times 10^{-6} \sim 4280 \times 10^{-6}$ ^[21,34]) 和剪切带控制的深源热液型金矿中白钨矿 (如大坪金矿, Sr: $1126 \times 10^{-6} \sim 1610 \times 10^{-6}$, Ba: $1.49 \times 10^{-6} \sim 1521 \times 10^{-6}$ ^[23]) 的相关微量元素组成.

3.2 稀土元素 由于 REE³⁺ 离子半径与 Ca²⁺ 接近, 它们之间容易发生类质同象置换, 因此, 白钨矿作为富钙的矿物一般富含稀土元素. 此外, 已有的研究^[20-21] 表明, 不同的成矿环境下, 甚至同一矿床的不同成矿阶段白钨矿的稀土元素组成往往有较大的差异, 但目前发现的 MREE 富集配分模式仅出现在热液石英脉型白钨矿中. 10 个样品的分析结果 (表 1) 表明, 本矿床白钨矿中稀土元素总量较高, 但变化范

围较宽为特征, 其 Σ REE 在 $2.10 \times 10^{-6} \sim 132 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 53.0×10^{-6} , 多低于矿区深部隐伏花岗岩 (Σ REE 在 $48.8 \times 10^{-6} \sim 118 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 86.8×10^{-6} , $n=26$), 这可能与流体运移过程中溶液中 REE 总浓度的不断减少有关. 该类矿物轻重稀土元素分馏程度的 $(La/Yb)_N$ 值较高, 多在 $3.44 \sim 33.9$ 之间 (均值为 13.5), 与 LREE/HREE 值 ($3.57 \sim 13.5$, 均值 7.61) 较高是一致的, 这些比值接近隐伏花岗岩. 除个别样品 (ZK₄₃₀₃₃-67) 外, 该类矿物具明显 Eu 正异常, 其 δ Eu 值在 $1.41 \sim 2.41$ 之间, 平均 1.76 ($n=9$), Ce 具弱负异常或异常不明显, δ Ce 在 $0.77 \sim 0.98$ 之间, 平均 0.89. 反映重稀土元素之间分馏程度的 $(Gd/Yb)_N$ 值在 $0.74 \sim 5.79$, 平均 3.26, 相对较高, 其 $(La/Sm)_N$ 在 $1.20 \sim 4.83$ 之间, 平均 3.05, 整体而言, 矿区白钨矿稀土配分模式为中等向右倾斜曲线, 与矿区隐伏花岗岩的稀土元素组成特征较为相似 (图 4a), 仅 Eu 正异常明显. 都龙矿床白钨矿形成于岩浆热液作用的早期, 与隐伏花岗岩的侵入活动密切相关, 该类矿物 Eu 正异常可能是继承了花岗岩中长石类矿物的 Eu 正异常特征所致, 一些研究成果^[35] 表明, 在成矿热液呈氧化性的条件下, 富 Ca 矿物是可以继承长石矿物的 Eu 正异常的.

4 讨论

4.1 成矿物质来源 都龙矿床白钨矿主要产于燕山晚期隐伏花岗岩外接触带 100 m 范围内, 其成矿作用与该岩体密切相关, 成矿物质来源应以花岗岩为主, 以下地球化学研究结果也支持这一认识:

(1) 白钨矿以富集 Sn, Mo, Pb, Zn, Cu 为特征, 其中 Sr 和 Ba 也相对富集, 这些元素富集特征与隐伏花岗岩基本一致. 此外, 由于 Y 和 Ho 具有相同的价态和离子半径, 八次配位时, 两者的离子半径分别为 1.019×10^{-10} 和 1.015×10^{-10} , Y 和 Ho 常常具有相同的地球化学性质, 在许多地质过程中, Y/Ho 比值并不发生改变^[36], 因此, 可以利用 Y/Ho 比值对成矿流体

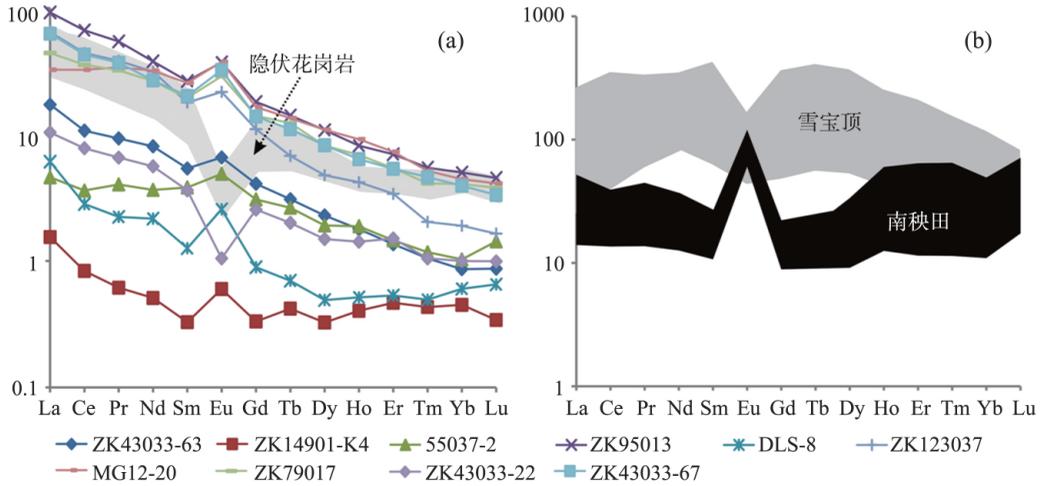


图 4 都龙矿区白钨矿和燕山晚期隐伏花岗岩与其他 W 矿床稀土配分模式对比图

Fig. 4 REE model diagram of scheelite, Later Yanshanian concealed granite, and other W ore deposits

来源进行研究^[37-40]. 我们的研究表明, 都龙矿床中白钨矿 Y/Ho 值在 17.77~53.54 之间, 平均值为 30.74($n=10$), 与矿区隐伏花岗岩较相似(31.86~37.14, 均值为 34.03, $n=26$), 值得注意的是, 我们的研究表明, 本矿床闪锌矿 Y/Ho 值在 19.8~32.27 之间(均值为 27.12, $n=10$ ^[41]), 与白钨矿较接近, 暗示 Zn 与 W 矿化与隐伏花岗岩关系密切, 矿区深部隐伏花岗岩可能是两者的主要物质来源.

(2) 稀土元素研究结果表明, 矿区白钨矿稀土配分模式为中等向右倾斜曲线, 与矿区隐伏花岗岩的稀土元素组成特征较为相似(图 4a),

其 Eu 正异常明显, 这可能是继承了花岗岩中长石类矿物的 Eu 正异常特征所致. 在 La-Ce-Y 和 $\Sigma La-Nd$ - $\Sigma Sm-Ho$ - $\Sigma Er-Lu$ 三角图解中, 白钨矿大多投影于矿区隐伏花岗岩区域(图 5a 和图 5b), 表明两者关系密切. 一般而言, 白钨矿晶格中, Ca^{2+} 与 W^{6+} 呈 8 次配位, 对于 REE^{3+} 置换 Ca^{2+} 进入白钨矿的方式, 已积累了较多研究成果^[21-23,34]. 本矿床白钨矿稀土配分模式为轻稀土富集型, 不同于富 Na 热液体系中形成的白钨矿(以 MREE 富集为特征), 如太古宙绿岩带金矿中白钨矿(西澳 Kalgoorlie, Norsman-Cambalda 等^[21,34]、剪切带控制的深

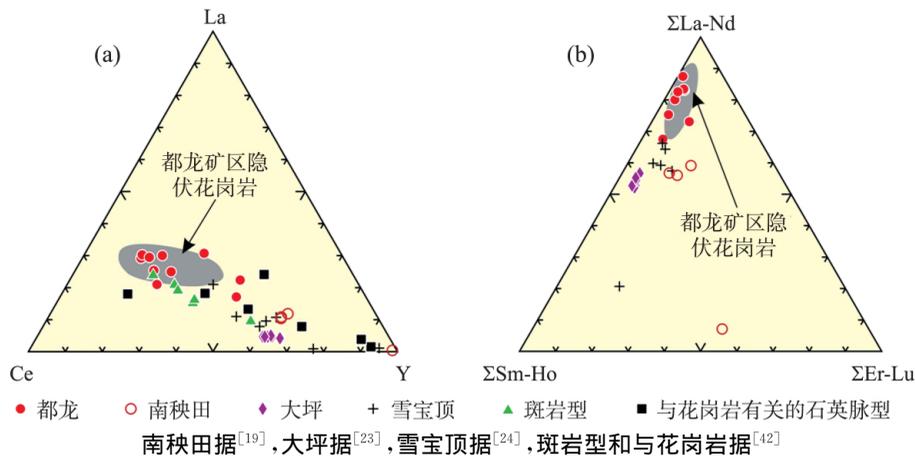


图 5 La-Ce-Y(a)和 $\Sigma(La-Nd)-\Sigma(Sm-Ho)-\Sigma(Er-Lu)$ (b) 三角图解

Fig. 5 The triangular chart of La-Ce-Y(a) and $\Sigma(La-Nd)-\Sigma(Sm-Ho)-\Sigma(Er-Lu)$ (b)

源热液型金矿中白钨矿(如大坪金矿^[23]和沃溪白钨矿^[22]). 这表明在成矿过程中 REE^{3+} 是以 $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{REE}^{3+} + (\text{Ca}^{2+} \text{的空位})$ 形式进入白钨矿中, 剩余的 Ca 的空位解除了对 REE^{3+} 离子半径的限制, 各个 REE^{3+} 在白钨矿中是相对独立的, 因此 REE^{3+} 之间不重新分配, 白钨矿仍然继承了原成矿流体的 REE 配分模式^[20]. 可见, 本矿床白钨矿的稀土元素组成显示了与深部隐伏花岗岩相似特征, 说明其成矿物质主要来自该隐伏岩体.

4.2 成矿物理化学环境 尽管 Eu 在稀土元素中是较活跃的元素, 由表 1 和图 4 可以看出, 白钨矿中 Eu 变化范围 ($0.04 \times 10^{-6} \sim 2.77 \times 10^{-6}$, 均值为 1.28×10^{-6}) 相对较大, 而 Sm ($0.06 \times 10^{-6} \sim 5.17 \times 10^{-6}$, 均值为 2.42×10^{-6}) 和 Gd ($0.09 \times 10^{-6} \sim 4.68 \times 10^{-6}$, 均值为 2.18×10^{-6}) 也同样具有较大的变化范围, 统计结果表明, 其 Eu 和 (Sm+Nd) 具有很好的正相关关系 ($R=0.99, n=10$), 可见, 白钨矿中 Eu 的变化和 Sm 与 Nd 是同步的, 暗示都龙矿床在白钨矿形成阶段, 成矿流体中 Eu 是以 Eu^{3+} 形式存在^[20], 热液中 Eu^{3+} 的浓度较高, 其成矿流体处于较高温度和氧化性较强的环境, 因此, 常见磁铁矿与其共生, 这与夕卡岩型矿床成矿早阶段—夕卡岩期的氧化物阶段^[43]是一致的.

4.3 矿床成因类型 一般认为, Mo 和 Sn 等元素和 W 通常富集于岩浆结晶分异作用晚期形成的气化高温热液阶段, 由于这些元素与 W 在离子半径或离子电位或电负性等化学性质上近似, 因此, 它们在 W 的独立矿物(白钨矿和黑钨矿)中可以以类质同象置换的方式得到一定程度的富集, 尤其是 Mo 在白钨矿中更为富集, 且它们在钨矿物中含量与它们在岩浆热液中的浓度(随钨矿物结晶温度降低而降低)有关^[33]. 如前所述, 都龙矿床白钨矿中 Mo 和 Sn 等高温元素含量均较高, 暗示其成矿流体可能由岩浆结晶分异形成的流体所组成, 这与我国华南与岩浆热液有关的白钨矿在微量元素组成方面较相似, 表明它们在成矿流体来源和成矿环境方面具可对比性, 而与剪切构造环境下超基性、基

性火山岩退变质有关的矿床中白钨矿差异明显, 如西澳太古宙绿岩带金矿^[21]和云南大坪金矿床^[23]等.

上述稀土元素研究结果表明, 本矿床白钨矿稀土配分模式为中等向右倾斜曲线, 与矿区隐伏花岗岩的稀土元素组成特征较为相似(图 4a), 不同于区域南秧田区域变质作用所形成的白钨矿^[19], 其稀土配分模式属于平坦型(图 4b), 尽管它们 Eu 正异常明显和赋矿围岩为夕卡岩等特征是相同的. 此外, 都龙矿床白钨矿的稀土配分模式也与中稀土富集的与 A 型花岗岩有关的白钨矿(图 4b, 四川雪宝顶^[24])、太古宙绿岩带金矿中白钨矿(西澳 Kalgoorlie 和 Norsman-Cambalda 等^[21,34])、剪切带控制的深源热液型金矿中白钨矿(大坪金矿^[23]和沃溪白钨矿^[22])明显不同. 在 La-Ce-Y 三角图中, 其投影区域接近华南地区斑岩型白钨矿区域(图 5a). 结合白钨矿产出地质特征、物质来源等地球化学研究结果, 我们认为都龙矿床中 W 矿化与深部燕山晚期隐伏花岗岩侵入活动过程中的结晶分异作用有关.

由于都龙矿床 Sn-Zn 主矿体产于层状绿泥石阳起石夕卡岩中, 一些学者把它作为热水沉积的主要证据之一^[16-17]. 但事实上, 这些层状夕卡岩只是大致与地层产状一致, 地表常可见到夕卡岩穿插地层显现. 近期地质勘探结果表明, 矿区深部存在燕山晚期隐伏花岗岩, 其凸起部位 Sn, Zn, W, Cu, Mo 等矿化较好^[18], 在隐伏岩体顶部 0~100 m 外接触带内, 尽管 W, Sn, Cu, Mo 矿化程度存在一定差异, 但矿化普遍, 且在典型的层状 Sn-Zn 主矿体中, 也存在局部 W 矿化(如 ZK55033 钻孔). 我们的研究结果表明, 矿区 Zn 成矿作用与燕山晚期花岗岩密切相关^[41], 锡成矿作用主要发生在晚白垩纪, 与燕山晚期岩浆热液活动关系密切^[43]. 此外, 从矿区深部(靠近隐伏岩体)至地表浅部, 矿化类型和夕卡岩类型均呈有规律变化^[2], 在靠近岩体(脉)附近, 成矿元素以 W, Fe(磁铁矿), Cu, Mo 和 Sn 等高温元素组合为主, 围岩蚀变为石榴石化和透辉石化等“无水夕卡岩”; 离岩

体较远地层,成矿流体温度相对较低,成矿元素则以 Sn-Zn 为主,围岩蚀变为绿泥石、阳起石、透闪石等“含水夕卡岩”组合,石榴石明显减少,其颜色也相对较浅;远离岩体地层,成矿流体温度相对最低,形成了以辣子寨为代表的新发现碳酸岩地层中脉状 Pb-Zn 矿床^[30]。可见,都龙矿区成矿元素与夕卡岩蚀变类型的垂直分带特征与典型夕卡岩型矿床较类似,如秘鲁的 Antamina Cu-Zn 等矿床^[44]。因此,云南马关都龙 Sn-Zn 多金属矿床的形成属于与燕山晚期花岗岩有关的夕卡岩型多金属矿床,其中层状夕卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果,矿化类型和围岩蚀变的差异与隐伏岩体距离和控矿构造有关。

5 总 结

云南马关都龙 Sn-Zn 多金属矿床是位于滇东南老君山锡锌钨多金属成矿区南部,是我国三大锡石硫化物矿床之一,近年来矿区外围西部一金石坡矿段的地质勘探与找矿,发现矿区深部燕山期隐伏花岗岩外接触带存在大量 W(-Cu-Mo)矿化,且规模较大,通过对这类矿化地质特征总结和其中矿石矿物—白钨矿的微量与稀土元素等地质地球化学研究,我们获得以下认识:

(1) 矿区深部燕山晚期隐伏花岗岩体外接触带 200 m 范围是 W(-Cu-Mo)矿化有利地带,其赋矿地层为都龙夕卡岩型主矿体赋矿地层下部—下寒武统新寨岩组底部碳酸岩夹石英云母片岩,围岩蚀变较强,与都龙夕卡岩型 Sn-Zn 主矿体不同,其夕卡岩化以石榴石和透辉石等无水夕卡岩为主,且这些成矿元素呈细脉(网脉)状、星点状、团斑状产于碎裂状石榴石—透辉石夕卡岩、节理与裂隙发育的夕卡岩化大理岩及片岩和花岗岩顶部硅化壳接触带;

(2) 白钨矿以富集 Sn, Mo, Pb, Zn, Cu 为特征,其中 Sr 和 Ba 也相对富集,其稀土配分模式为中等向右倾斜曲线,这些微量元素富集与稀土元素元素组成特征与隐伏花岗岩基本一致,仅 Eu 正异常明显,这可能是继承了其中长石

类矿物的 Eu 正异常特征所致;

(3) W 等成矿物质主要来源于深部燕山晚期隐伏花岗岩,其矿化应与花岗岩侵入活动过程中的结晶分异作用有关,该成矿阶段,成矿流体处于较高温度和较强氧化环境;

(4) 从矿区深部(靠近隐伏岩体)至地表浅部,都龙矿区矿化类型(W-Fe-Cu-Mo-Sn→Sn-Zn)和夕卡岩类型(无水夕卡岩:石榴石化和透辉石→含水夕卡岩:绿泥石、阳起石、透闪石)均呈有规律变化,其垂直分带特征与典型夕卡岩型矿床较类似,该矿床属于与燕山晚期花岗岩有关的夕卡岩型多金属矿床,其中层状夕卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果,矿化类型和围岩蚀变的差异与隐伏岩体距离和控矿构造有关。

参考文献

- [1] 周祖贵. 都龙矿区资源总价值. 云南冶金, 2002, 31(5): 62—64. (Zhou Z G. Total value of resource in dulong mine area. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(5): 62—64.)
- [2] 叶霖, 鲍谈, 刘玉平等. 云南都龙锡锌多金属矿床成矿阶段与成矿流体. 矿物学报, 2016, 36(4): 503—509. (Ye L, Bao T, Liu Y P, et al. Mineralization stages and ore-forming fluid of dulong Sn-Zn polymetal ore deposit, Yunnan province, China. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(4): 503—509.)
- [3] 刘玉平. 一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床—都龙超大型锡锌多金属矿床. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(1): 22—24. (Liu Y P. Geochemistry of dulong superlarge tin-zinc polymetallic deposit, Yunnan. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1998, 17(1): 22—24.)
- [4] 刘玉平, 李朝阳, 刘家军. 都龙矿床含矿层状夕卡岩成因的地质地球化学证据. 矿物学报, 2000, 20(4): 378—384. (Liu Y P, Li C Y, Liu J J. Characteristics and genesis of stratiform skarn from dulong tin-zinc polymetallic deposit, Yunnan. Acta Mineralogica Sinica, 2000, 20(4): 378—384.)

- [5] 刘玉平,李正祥,李惠民等. 都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学:滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩成矿事件. 岩石学报,2007,23(5):967—976. (Liu Y P, Li Z X, Li H M, *et al.* U-Pb geochronology and zircon from the dulong Sn-Zn deposit; evidence for cretaceous large-scale granitic magmatism events in southeastern Yunnan province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(5):967—976.)
- [6] 曾志刚,李朝阳,刘玉平. 老君山锡锌多金属成矿区变质成因矽卡岩的地质地球化学特征. 矿物学报,1999,19(1):48—55. (Zeng Z G, Li C Y, Liu Y P. Geology and geochemistry of metamorphic skarn from laojunshan metallogenic province. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19(1):48—55.)
- [7] 李文尧. 云南麻栗坡新寨锡矿物化探异常特征. 云南地质,2002,21(1):72—82. (Li W Y. Geophysical and geochemical characteristics of Xinzhai tin ore deposit of malipo, Yunnan. *Yunnan Geology*, 2002, 21(1):72—82.)
- [8] 秦德先,刘春学. 矿产资源经济学. 北京:科学出版社,2002,1—216. (Qin D X, Liu C X. Mineral resource economics. Beijing: Science Press, 2002, 1—216.)
- [9] 颜丹平,周美夫,王 焰. 都龙—Song Chay 变质穹隆体变形与构造年代—南海盆地北缘早期扩张作用始于华南地块张裂的证据. 中国地质大学学报,2005,30(4):402—412. (Yan D P, Zhou M F, Wang Y. Structural styles and chronological evidences from dulong-song chay tectonic dome; earlier spreading of south China sea basin due to late mesozoic to early cenozoic extension of south China block. *Earth Science: Journal of China University of Geosciences*, 2005, 30(4):402—412.)
- [10] 张春红,黎应书,王金良等. 云南马关都龙锡锌多金属矿床成矿控制条件. 有色金属,2008,60(4):140—143. (Zhang C H, Li Y S, Wang J L. *et al.* Ore-body controlling factors of dulong tin-zinc polymetallic ore deposit at maguan of Yunnan in China. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(4):140—143.)
- [11] 廖 震,刘玉平,李朝阳等. 都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义. 矿床地质,2010,29(1):169—176. (Liao Z, Liu Y P, Li C Y, *et al.* Characteristics of chlorites from dulong Sn-Zn Deposit and their metallogenic implications. *Mineral Deposits*, 2010, 29(1):169—176.)
- [12] 冯佳睿,毛景文,裴荣富等. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年、地球化学特征及成因探讨. 岩石学报,2010,26(3):845—857. (Feng J R, Mao J W, Pei R F, *et al.* SHRIMP zircon U-Pb dating and geochemical characteristics of laojunshan Granite intrusion from the Wazha tungsten deposit, Yunnan province and their implications for petrogenesis. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(3):845—857.)
- [13] 冯佳睿,毛景文,裴荣富等. 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. 矿床地质,2011,30(1):57—73. (Feng J R, Mao J W, Pei R F, *et al.* A tentative discussion on indosinian ore-forming events in laojunshan area of southeastern Yunnan: A case study of Xinzhai tin deposit and nanyangtian tungsten deposit. *Mineral Deposits*, 2011, 30(1):57—73.)
- [14] 范承钧. 云南锡矿带之划分及其区域成矿地质特点. 云南地质,1988,7(1):1—12. (Fan C J. The division and their regional metallogenic characteristics of Yunnan tin ore deposit. *Yunnan Geology*, 1988, 7(1):1—12.)
- [15] 宋焕斌. 云南东南部都龙锡石—硫化物型矿床的成矿特征. 矿床地质,1989,8(4):29—38. (Song H B. Ore-forming characteristics of the dulong cassiterite-sulfide type ore deposit in southeastern Yunnan. *Mineral Deposits*, 1989, 8(4):29—38.)
- [16] 周建平,徐克勤,华仁民. 滇东南锡多金属矿床成因商榷. 云南地质,1997,16(4):309—349. (Zhou J P, Xu K Q, Hua R M. A discussion on genesis of the tin polymetallic sulfide deposits of southeastern Yunnan. *Yunnan Geology*, 1997, 16(4):309—349.)
- [17] 周建平,徐克勤,华仁民. 滇东南喷流沉积硫化物块状硫化物特征与矿床成因. 矿物学报,1998,18(2):158—168. (Zhou J P, Xu K Q, Hua R M. Characteristics and genesis of exhalative sedimentary massive sulfides in southeastern Yunnan

- province. *Acta Mineralogica Sinica*, 1998, 18(2): 158—169.)
- [18] 缪应理,张世奎,韦文彪等. 云南都龙锡多金属矿床金石坡矿段钨铜钼矿化特征及地质意义. *矿物学报*, 2013, 33(4): 510—514. (Miao Y L, Zhang S K, Wei W B, *et al.* Geological features and its significances of W-Cu-Mo mineralization in the jinshipo ore block, dulong Sn Poly-Metals deposit, Yunnan province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(4): 510—514.)
- [19] 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. *地质地球化学*, 1998, 26(2): 34—38. (Zeng Z G, Li C Y, Liu Y P, *et al.* REE geochemistry of scheelite of two genetic types from Nanyangtian, southeastern Yunnan. *Geology Geochemistry*, 1998, 26(2): 34—38.)
- [20] Ghaderi M, Palin J M, Sylvester P J, *et al.* Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia. *Economic Geology*, 1999, 94: 423—438.
- [21] Brugger J, Lahaye Y, Costa S, *et al.* Inhomogeneous distribution of REE in scheelites and the dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 139(3): 251—264.
- [22] 彭建堂,胡瑞忠,赵军红等. 湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学. *地球化学*, 2005, 34(2): 115—122. (Peng J T, Hu R Z, Zhao J H, *et al.* Rare earth element(REE) geochemistry for scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, Western Hunan. *Geochimica*, 2005, 34(2): 115—122.)
- [23] 熊德信,孙晓明,石贵勇等. 云南大坪金矿白钨矿微量元素、稀土元素和 Sr-Nd 同位素组成特征及其意义. *岩石学报*, 2006, 22(3): 733—741. (Xiong D X, Sun X M, Shi G Y, *et al.* Trace elements, rare earth elements(REE) and Nd-Sr isotopic compositions in scheelites and their implications for the mineralization in Daping gold mine in Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(3): 733—741.)
- [24] Liu Y, Deng J, Li C F, *et al.* REE Composition in scheelite Sm-Nd dating for the Xuebaoding W-Sn-Be deposit in Sichuan. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(18): 2543—2550.
- [25] 任云生,赵华雷,雷恩等. 延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因. *岩石学报*, 2010, 26(12): 3720—3726. (Ren Y S, Zhao H L, Lei E, *et al.* Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, Northeastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(12): 3720—3726.)
- [26] 张世涛,冯明刚,吕伟. 滇东南温河变质核杂岩解析. *中国区域地质*, 1998, 17(4): 390—397. (Zhang S T, Feng M G, Lü W. Analysis the nanwenhe metamorphic core complex in southeastern Yunnan. *Regional Geology of China*, 1998, 17(4): 390—397.)
- [27] 张斌辉,丁俊,任光明等. 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. *地质学报*, 2012, 86(4): 587—601. (Zhang B H, Ding J, Ren G M, *et al.* Geochronology and geochemical characteristics of the Laojunshan granites in maguan county, Yunnan province, and its geological implications. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(4): 587—601.)
- [28] 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. *矿物学报*, 2016, 36(4): 441—454. (Lan J B, Liu Y P, Ye L, *et al.* Geochemistry and age spectrum of late Yanshanian granites from Laojunshan area, southeastern Yunnan province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 2016, 36(4): 441—454.)
- [29] 刘玉平,叶霖,李朝阳. 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. *岩石学报*, 2006, 22(4): 916—926. (Liu Y P, Ye L, Li C Y, *et al.* Discovery of the neoproterozoic magmatics in southeastern Yunnan: evidence from SHRIMP zircon U-Pb dating and litho-geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22(4): 916—926.)
- [30] 张世奎,缪应理,郭跃进. 云南马关都龙辣子寨碳酸盐岩型铅锌矿体的发现及其地质意义. *矿物学报*, 2013, 33(4): 456—461. (Zhang S K, Miao Y

- L, Guo Y J. Discovery and its geological significance of carbonate-hosted Pb-Zn ore-bodies in the Lazizhai ore block, dulong Sn poly-metals deposit, Yunnan province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(4): 456—461.)
- [31] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 2000, 51(3): 507—513.
- [32] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes // Saunders A D, Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*. London, UK: Geological Society, Special Publications, 1989, 42(1): 313—345.
- [33] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. *元素地球化学*. 北京: 地质出版社, 1984, 1—548. (Liu Y J, Cao L M, Li Z L, *et al.* *Element geochemistry*. Beijing: Geological Publishing House, 1984, 1—548.)
- [34] Sylvester P, Ghaderi M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively couple plasma-mass spectrometry(ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard. *Chemical Geology*, 1997, 141: 49—65
- [35] Möller P, Morteani G. On the geochemical fractionation of earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits // Augustithis S S. *The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies*. Athens, Greece: Theophrastus Publications, 1983: 749—791.
- [36] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, A32: 751—767.
- [37] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 1999, 155: 77—90.
- [38] Douville E, Bienvenu P, Charlou J I. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 627—643.
- [39] 毛光周, 华仁民, 高剑峰. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征. *矿床地质*, 2006, 25(4): 412—426. (Mao G Z, Hua R M, Gao J F, *et al.* REE composition and trace element features of gold-bearing pyrite in Jinshan gold deposit, Jiangxi Province. *Mineral Deposits*, 2006, 25(4): 412—426.)
- [40] 叶霖, 杨玉龙, 高伟等. 陕南铜厂铜矿床成矿物质来源探讨. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(1): 92—103. (Ye L, Yang Y L, Gao W, *et al.* Discussion on ore-forming materials of tongchang copper ore deposit, southern Shanxi province, China. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2012, 42(1): 92—103.)
- [41] 叶霖, 刘玉平, 张乾等. 云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量及稀土元素地球化学特征. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2017, 47(3): 734—750. (Ye L, Liu Y P, Zhang Q, *et al.* Trace and rare earth elements characteristics of sphalerite in dulong superlarhe scale Sn-Zn polymetallic ore deposit, Yunnan province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2017, 47(3): 734—750.)
- [42] 张玉学, 刘义茂, 高思登等. 钨矿物的稀土元素地球化学特征—矿床成因类型的判别标志. *地球化学*, 1990, 27(3): 11—20. (Zhang Y X, Liu Y M, Gao D S, *et al.* Ree geochemical characteristics of tungsten minerals as a discriminant indicator of the genetic types of ore deposits. *Geochimica*, 2013, 27(3): 11—20.)
- [43] 王小娟, 刘玉平, 缪应理等. 都龙锡锌多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义. *岩石学报*, 2014, 30(3): 867—876. (Wang X J, Liu Y P, Miao Y L, *et al.* In-situ LA-MC-ICP-MS cassiterite U-Pb dating of dulong Sn-Zn polymetallic deposit and its significance. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(3): 867—876.)
- [44] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu A S. World skarn deposits. Society of Economic Geologists, Inc., *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 2005: 299—336.

(责任编辑 吴劲薇)