

王忠强, 李超, 张定才, 等. 滇东南南秧田钨矿床白钨矿原位 Sr 同位素对成矿的指示[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2): 285 - 299.
WANG Zhong-qiang, LI Chao, ZHANG Ding-cai, et al. Implication of *in situ* Sr Isotope of Scheelite for Tungsten Mineralization: A Case Study of the Nanyangtian Scheelite Deposit, Southwest Yunnan, China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2): 285 - 299.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201907310117】

滇东南南秧田钨矿床白钨矿原位 Sr 同位素对成矿的指示

王忠强^{1,2}, 李超^{2,3*}, 张定才⁴, 江小均¹, 周利敏^{2,3}, 严清高¹

- (1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
3. 中国地质科学院 Re - Os 同位素地球化学重点实验室, 北京 100037;
4. 文山麻栗坡紫金钨业集团有限公司, 云南 文山 663600)

摘要: 南秧田钨矿床位于滇东南老君山 W - Sn 矿集区, 地处扬子地块和印支地块的结合部位, 地质背景复杂并遭受了多期岩浆活动和区域变质事件, 其成矿时代和成因一直存在争议。本文对矽卡岩型和长石 - 石英脉型白钨矿开展了年代学、原位微量元素、Sr 同位素研究, 分析了两类白钨矿年龄、成因以及物质来源的差异。结果表明, 长石 - 石英脉内与白钨矿共生辉钼矿的 Re - Os 同位素等时线年龄为 151.0 ± 1.3 Ma, 明显晚于矽卡岩矿体年龄, 属于后期成矿事件。矽卡岩型白钨矿的轻稀土富集、重稀土强烈亏损, Eu 呈明显负异常 ($\delta Eu = 0.46$), ΣREE 平均含量为 $65.60 \mu g/g$, Mo 平均含量为 $240.16 \mu g/g$, Sr 平均含量为 $883.43 \mu g/g$; 长石 - 石英脉型白钨矿稀土呈 Eu 正异常 ($\delta Eu = 2.8$) 的平坦型, ΣREE 平均含量为 $194.40 \mu g/g$, Mo 平均含量为 $16.01 \mu g/g$, Sr 平均含量为 $129.26 \mu g/g$ 。以上两者微量、稀土元素含量的差别显示它们具有性质明显不同的流体来源, Eu 异常指示矽卡岩型白钨矿形成于氧逸度较高的环境, 长石 - 石英脉型白钨矿形成于还原性环境。矽卡岩白钨矿 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值相对较低, 并且比较均一, 介于 $0.71319 \sim 0.71491$ 之间, 表明成矿流体主要来自岩浆热液; 长石 - 石英脉型白钨矿 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值较高且变化范围大, 介于 $0.71537 \sim 0.72803$ 之间, 平均 0.72079 , 呈现出变质流体特征。两种不同类型白钨矿 Sr 同位素都具有二元混合的特征, 显示长石 - 石英脉型白钨矿对矽卡岩型白钨矿有叠加改造作用, 成矿流体与围岩的强烈交代作用是白钨矿形成的关键。

关键词: 白钨矿; 原位 Sr 同位素; 成矿时代; 成矿流体来源; 南秧田

要点:

- (1) 南秧田长石 - 石英矿脉型矿体形成时间为 151.0 ± 1.3 Ma, 为晚期又一次成矿事件。
- (2) 应用原位微量元素、原位 Sr 同位素技术区分出两类白钨矿属于不同成矿流体来源和不同成因。
- (3) 早期矽卡岩型白钨矿为岩浆热液成因, 成矿流体以岩浆热液为主。晚期长石 - 石英脉型白钨矿为变质热液成因, 成矿流体以变质热液为主。

中图分类号: O628 **文献标识码:** A

Sr 同位素在地质学中被广泛应用于示踪矿床的成矿岩体物质来源以及矿物的形成过程^[1-2], 自 Christensen^[3] 首次用激光原位测定长石的 Sr 同位素比值以来, 各国学者相继开展了各类矿物原位 Sr 同

位素研究^[4-7]。白钨矿 ($CaWO_4$) 是热液型矿床中的常见矿物, 前人对其研究主要集中于微量元素、Sm - Nd 定年以及溶液 Sr 同位素方面, 近几年内才出现原位 Sr 同位素的研究成果报道。原位技术相

收稿日期: 2019 - 08 - 12; 修回日期: 2019 - 09 - 17; 接受日期: 2019 - 10 - 21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41673060, 41873065)

作者简介: 王忠强, 硕士研究生, 从事矿物学、地球化学研究。E-mail: kmustwzq@126.com。

通信作者: 李超, 博士, 副研究员, 从事同位素地球化学研究。E-mail: Re - Os@163.com。

比溶液法,分辨率更高、速度更快,最重要的是能够在同一白钨矿颗粒上识别出不同阶段白钨矿的 Sr 同位素比值,从而判断不同阶段成矿流体的性质和区别,揭示矿床成因和复杂的形成过程。

南秧田超大型白钨矿床地处扬子板块与印度板块结合部位,复杂的地质背景以及频繁的岩浆、变质活动导致其矿床成因和成矿时代仍存在分歧。针对上述问题,本文直接对两种不同成因的白钨矿进行原位微量和 Sr 同位素分析,并且对长石-石英脉中的辉钼矿进行了 Re-Os 定年,试图从地球化学的角度对两期白钨矿的成矿时代、相互关系以及矿床的成因进行探讨。

1 矿床地质背景

滇东南老君山矿集区位于华夏板块与扬子板块、印支板块结合部位,处于红河断裂带与文山-麻栗坡断裂带之间。该区域发育有一套长轴为北北西向的变质核杂岩,表现为穹隆构造,向南延伸至越南北部 Song Chay 地区,中国境内出露较少,一般称为老君山变质核杂岩或老君山-Song Chay 变质核杂岩等^[8]。老君山变质核杂岩主要分为变质内核与盖层两个部分,内核主要由南温河花岗片麻岩、南捞片麻岩、猛洞岩群和燕山期花岗岩组成;盖层主要为寒武系、泥盆系地层,围绕内核呈环形状分布^[9]。内核的主要部分为花岗片麻岩,从下往上分为花岗片麻岩、条痕片麻岩和眼球状片麻岩,在顶部还发育一层花岗质糜棱岩,在花岗片麻岩中包裹有呈透镜体状、夹层状的猛洞岩群残留体。猛洞岩群分布于花岗片麻岩中部,包括南秧田组合洒西岩组两个岩性组。南秧田组(Pt_{1n})主要出露在老卡-阿老、瓦渣、曼庄等地,岩性以云母片岩为主,含有少量斜长片麻岩和斜长角闪岩等。洒西岩组(Pt_{1s})出露于洒西村北西一带,岩性以变粒岩、片岩和石英岩为主,次为角闪岩类和钙硅酸盐。该变质核杂岩变质程度较高,可达高角闪岩相^[10]。

区内广泛分布加里东期和晚燕山期岩浆岩(图 1a),前者由于加里东期以来遭受变质作用而形成了南捞片麻岩(Ngn)和南温河序列花岗片麻岩(S₃NW),其原岩总体上为准铝质-过铝质钙碱性 S 型花岗岩,经锆石 U-Pb 测定其形成时间约 430Ma^[11-12]。晚燕山期老君山花岗岩侵入于区内(图 1a)花岗片麻岩的西北缘,其岩性也为 S 型花岗岩,形成时代为 83~93Ma^[13-15]。围绕老君山分布多个钨锡多金属矿床,包括都龙锡钨多金属矿床、

新寨锡矿床、花石头和茶叶山钨矿床等,在空间上受岩体控制明显,说明老君山花岗岩与成矿密切相关。

南秧田钨矿床位于老君山花岗岩东侧猛洞岩群南秧田组中,包括瓦渣、法瓦和南秧田三个矿区(图 1b),本次采样地点为南秧田矿区。矿区白钨矿体形态简单,呈层状、似层状或透镜体状产于矽卡岩之中,产状与围岩基本一致,走向北北东至北东,倾角一般为 5°~15°。矿体厚度一般为 1~4m,最厚达 13m,走向长度为 200~950m,倾斜宽度为 90~150m。矽卡岩由 I、II 两层稳定的层状矽卡岩组成,呈层状、透镜体状分布于南秧田组片岩之中,与围岩形成互层,赋矿围岩以二云母片岩、片麻岩和角闪变粒岩为主。

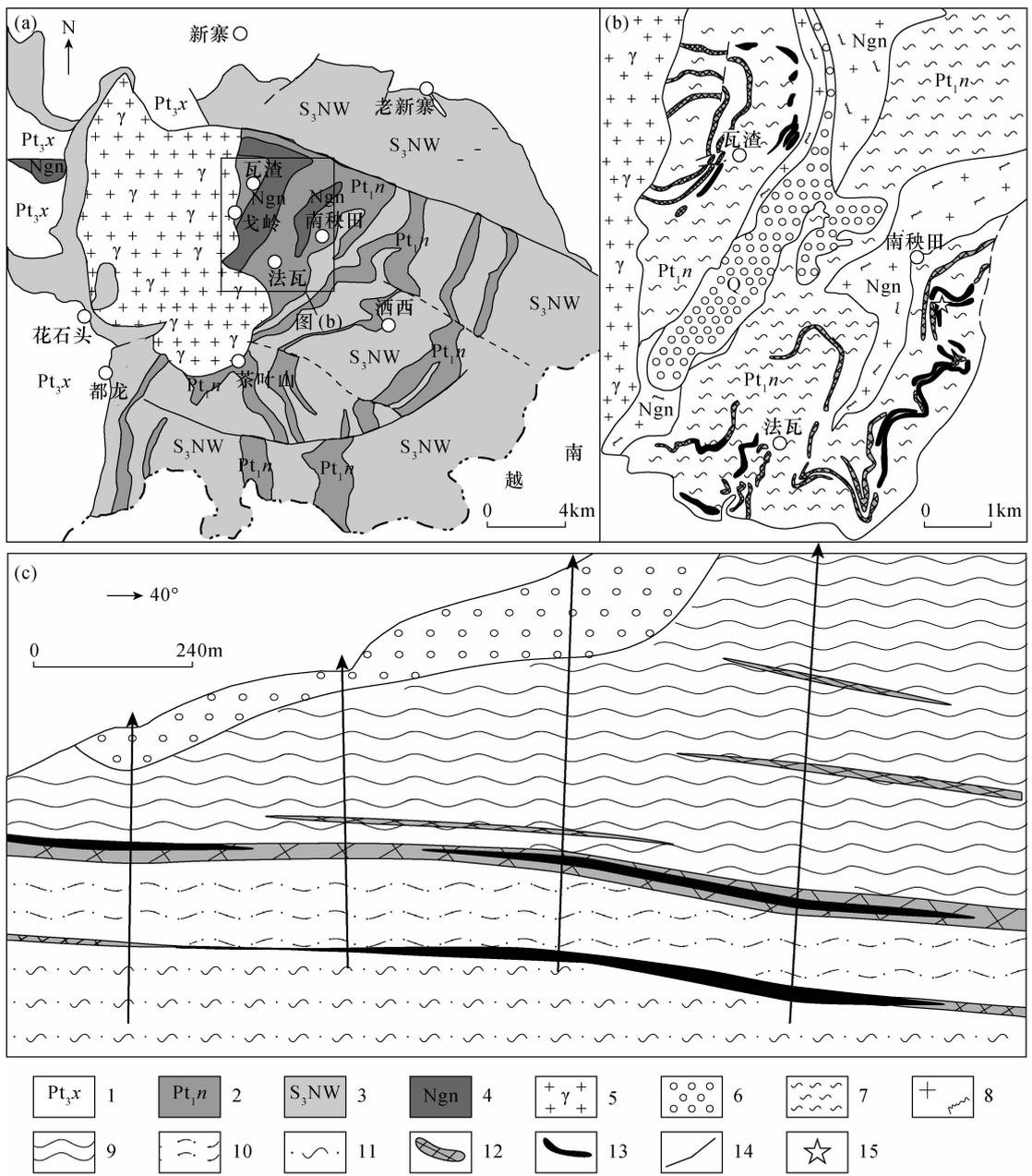
白钨矿类型主要有矽卡岩型和长石-石英脉型两种,主要金属矿物为白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿等,脉石矿物主要为透辉石、透闪石、阳起石、石榴石、绿泥石等矽卡岩矿物和石英、长石、云母等围岩矿物,副矿物有榍石、磷灰石、锆石等。

2 实验部分

2.1 样品特征

矽卡岩矿体是南秧田钨矿床的主要矿化类型,矽卡岩矿物主要包括:透辉石、石榴石、阳起石、透闪石、绿帘石等,白钨矿呈浸染状或不规则团块状产出,粒径 1~5mm,个别可达数厘米。除此之外,在局部大理岩中还发育自形程度较高的粗粒白钨矿,约 1~2cm。长石-石英脉型白钨矿是另一种矿化类型,长石-石英脉多陡倾,穿切围岩与矽卡岩型白钨矿体,脉宽 10~70cm,与围岩界线截然,局部弯曲、膨胀、尖灭。脉体以乳白色钠长石为主,包含石英、白钨矿、云母等矿物,颗粒粗大。脉内白钨矿呈黄色、米黄色集合体产出,粒径 1~3cm,最大可达十几厘米。矽卡岩型和长石-石英脉型白钨矿的矿物组合、矿体产状差异显著,长石-石英脉型形成更晚。

本文采集取了南秧田矿区 II 层矿体中 2 件矽卡岩型和 4 件长石-石英脉型白钨矿样品,对其进行了原位微量和 Sr 同位素分析,以及一件辉钼矿进行 Re-Os 同位素定年。其中 NYTX-5 为灰白色、浅肉红色粗晶石榴石矽卡岩,主要矿物为石榴石、透辉石、绿帘石、石英、方解石等,矿物结晶度较好,白钨矿多呈白色自形粒状分布,粒径 0.5~2cm,此外还有少量星点状白钨矿分布,具有弱变余层状构造。NYTX-12 为灰褐色、灰绿色透辉石矽卡岩,主要矿物为透辉石、透闪石、绿帘石、石榴石等,白钨矿多呈



1—新寨岩组;2—南秧田组;3—南温河序列;4—南捞片麻岩;5—燕山期花岗岩;6—第四系;7—斜长片麻岩;8—花岗片麻岩;9—二云母片岩;10—石英变粒岩;11—钠长石石英变粒岩;12—砂卡岩;13—矿体;14—断层;15—采样位置。

图 1 南秧田钨矿床地质图(据冯佳睿等^[16]、李建康等^[17]修改)

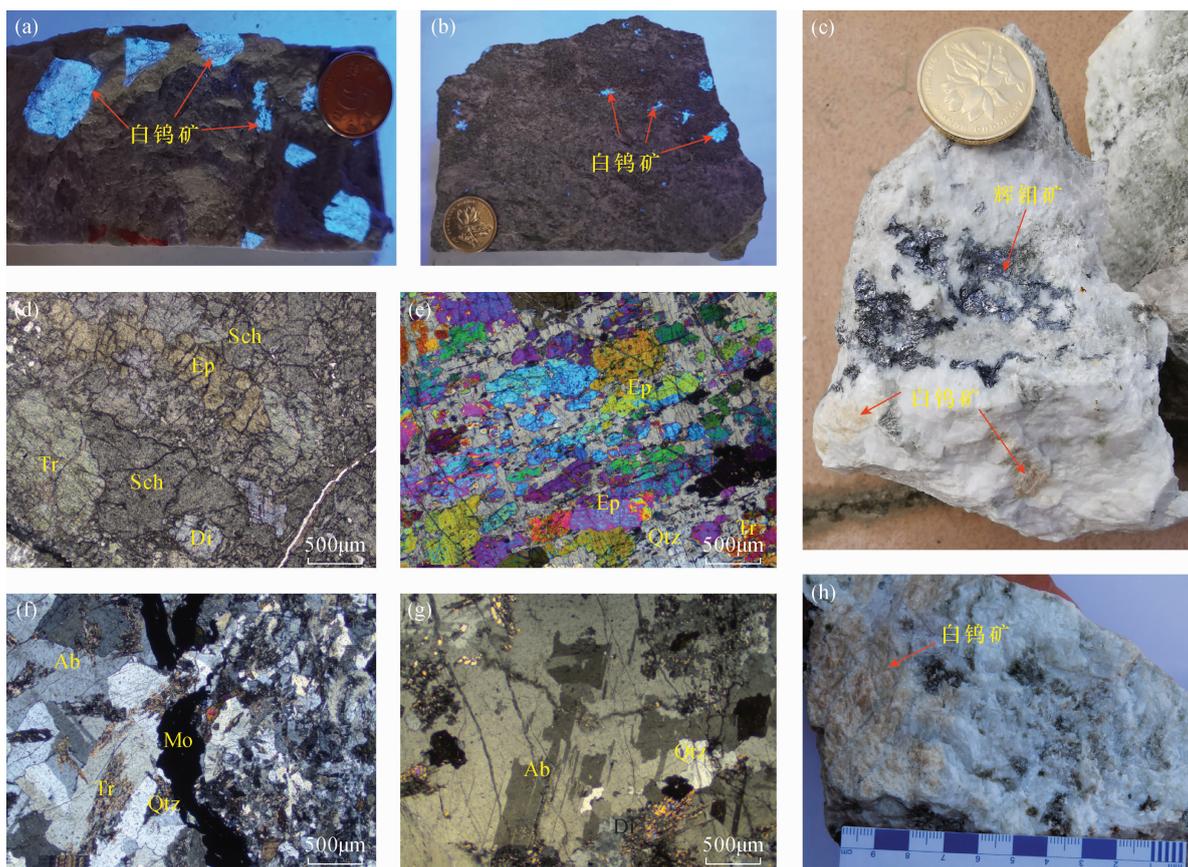
Fig. 1 Geological map of tungsten deposit in Nanyangtian (Modified after Feng, et al^[16] and Li, et al^[17])

白色半自形粒状均匀分布于砂卡岩中。NYTS - 1、NYTS - 2 为含矿长石 - 石英脉,样品混合岩化作用强烈,包裹石英二云母麻岩、花岗片麻岩等围岩的残留体,主要矿物为长石、石英、云母,含少量透辉石、绿帘石,含有少量榍石副矿物,白钨矿呈米黄色粗晶状产出,晶体直径可达 5cm 以上;NYTS - 13 为长石 - 石英脉,主要矿物为石英、长石,含少量云母、绿帘石,白钨矿为黄色巨晶颗粒,粒径可达 10cm;NYTS - 16 为含矿长石 - 石英脉,主要矿物为长石、石英,

产出于与花岗片麻岩接触带上,脉中白钨矿为米黄色,粒径约 1cm,粒状,接触带围岩也产出有 0.1 ~ 0.2cm 星点状白钨矿,在矿脉边部接触界面发育一层状辉钼矿和少量浸染状黄铁矿、黄铜矿,辉钼矿的产出特征显示其与长石 - 石英脉为同一期事件产物,辉钼矿的形成时间即为长石 - 石英脉的形成时间。

2.2 分析方法

分析测试均在国家地质实验测试中心完成。LA - ICP - MS 原位微量元素测试在 ASI J - 200



a, b—矽卡岩型白钨矿；c—含矿长石-石英脉中的辉钨矿；d, e—矽卡岩型白钨矿镜下特征；f, g—含辉钨矿长石-石英脉镜下特征；h—长石-石英脉型白钨矿。

Di—透辉石；Tr—透闪石；Ep—绿帘石；Ab—钠长石；Qtz—石英；Sch—白钨矿；Mo—辉钨矿。

图2 南秧田钨矿床样品特征

Fig.2 Sample characteristics of Nanyangtian tungsten deposit

343nm 飞秒激光 (Applied Spectra 公司, 美国) 和 X-Series 电感耦合等离子体质谱仪 (ThermoFisher 公司, 德国) 联机系统上进行。采用点方式剥蚀样品, 束斑直径 50 μm , 激光频率 10Hz, 能量密度约 5J/cm², 剥蚀坑深度 20 ~ 30 μm , 以 He 作为运移样品剥蚀颗粒的载气, 样品信号采集时间 20s, 之前采集 30s 空白。以人工合成硅酸盐玻璃标准物质 NIST SRM610 和 SRM 612 作为标样, 每完成 15 个样品点测一组标样。数据处理采用 ICPMSDataCal 10.8 软件完成^[18]。分析误差表示为 1 σ , 微量元素的检出限在 0.05 ~ 0.1 $\mu\text{g/g}$ 之间。标样的多次分析表明绝大多数元素分析结果的准确度在 10% 以内。

原位 Sr 同位素测试在 ASI J-200 343nm 飞秒激光 (Applied Spectra 公司, 美国) 和 Neptune Plus 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS, ThermoFisher 公司, 德国) 的联用系统上完成。采用

线扫描方式剥蚀样品, 束斑直径 20 μm , 线长 40 μm , 线扫描速度 0.65 $\mu\text{m/s}$, 激光频率为 8 ~ 10Hz, 能量密度约 10J/cm²。每个分析点采集 20s 空白信号和 32s 的样品信号, 每分析 10 个样品点测定 1 次白钨矿标样 (内部监控样: 湖南肖家山金矿床白钨矿)。通过背景扣除校正 Kr 同位素对⁸⁴Sr 和⁸⁶Sr 的干扰, 通过半质量数方法扣除 Er 的 Yb 二次离子的干扰。具体仪器工作条件和数据处理方法参见文献[19]。

辉钨矿 Re-Os 定年在国家地质实验测试中心 Re-Os 重点实验室完成。化学处理流程大致为: 首先将含辉钨矿长石-石英脉样品粉碎后在双目镜下挑选出新鲜、无污染的辉钨矿, 纯度大于 99%, 随后采用 Carius 管溶样法消解, 然后采用蒸馏法分离富集 Os 以及丙酮萃取法分离纯化 Re, 最后采用四极杆质谱 (ICP-MS) 对样品溶液进行测试。详细分析方法及具体流程参照文献[20]。

3 结果与讨论

3.1 辉钼矿 Re-Os 定年结果

为了知道长石-石英脉型白钨矿的形成时代,本次测定了其中伴生辉钼矿的 Re-Os 同位素含量并对其进行定年。Re-Os 同位素测试获得的标样值与推荐值在误差范围内一致,保证了数据的可靠性,5件辉钼矿样品测试结果见表1。样品中 Re 含量很高,为 60.93~246.2 $\mu\text{g/g}$,普通 Os 含量极低,为 0.03090~0.5961 ng/g , ^{187}Os 含量为 95.71~390.0 ng/g ,极低的普通 Os 含量代表其对测试结果几乎无影响,提高了数据的精度。所得辉钼矿等时线年龄为 151.0 \pm 1.3Ma,加权平均年龄为 150.61 \pm 0.96Ma,表示长石-石英脉型白钨矿的形成时间为 151Ma 左右,与李建康等^[17]所测长石-石英脉型白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄 159 \pm 14Ma 一致,明显晚于冯佳睿^[21]所测矽卡岩型矿体伴生辉钼矿 Re-Os 同位素模式年龄 209.1 \pm 3.3~214.1 \pm 4.3Ma,这说明长石-石英脉矿体与矽卡岩矿体不是同一时期的产物,而属于后期成矿事件。

3.2 微量元素分析结果

白钨矿 LA-ICP-MS 微量元素测试结果(表2)显示,矽卡岩型白钨矿与长石-石英脉型白钨矿含量较高的微量元素主要集中在 Mo、Sr、Nb、Ta 和稀土元素,并且两者有着明显的区别,其他元素除 Pb 之外几乎都低于检出限或者小于 1 $\mu\text{g/g}$ 。其中矽卡岩型白钨矿 Mo 含量为 183.8~300.1 $\mu\text{g/g}$,平均 240.16 $\mu\text{g/g}$,Sr 含量为 407.1~1332 $\mu\text{g/g}$,平均 883.43 $\mu\text{g/g}$,Nb、Ta、Y 平均含量分别为 2.07、3.06、2.38 $\mu\text{g/g}$ 。长石-石英脉型 Mo 含量为 7.2~36.6 $\mu\text{g/g}$,平均 16.01 $\mu\text{g/g}$,Sr 含量 69.0~233.8 $\mu\text{g/g}$,平均 129.26 $\mu\text{g/g}$,Nb、Ta、Y 平均含量分别为 18.84、2.55、127.66 $\mu\text{g/g}$ 。可以看出,矽卡岩型白钨矿 Mo、Sr 元素含量远高于长石-石英脉型白钨矿,前者 Ta 含量稍高于后者,Nb、Y 则相反。

矽卡岩型白钨矿稀土总量(ΣREE)较低,为

49.91~119.18 $\mu\text{g/g}$,平均 65.60 $\mu\text{g/g}$,LREE/HREE 在 11.50~782.84 之间变化,表现为轻稀土富集、球粒陨石标准化曲线右倾特征, Eu 负异常明显, δEu 值为 0.24~0.66,平均 0.46。长石-石英脉型白钨矿的稀土总量稍高,为 34.16~530.55 $\mu\text{g/g}$,平均 194.40 $\mu\text{g/g}$,LREE/HREE 在 0.92~7.76 之间变化,表现为轻稀土稍富集的平坦型球粒陨石标准化曲线特征, Eu 正异常显著, δEu 值为 0.77~7.79,平均 2.8。两者不论是稀土含量还是配分曲线都有着显著的差别,说明两者的成矿流体存在差异。

3.3 Sr 同位素分析结果

Sr 同位素测试结果(表3)显示 8 个标样分析点 ^{88}Sr 信号强度平均值在 6V 左右, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.72086,在标样推荐值 0.720867 \pm 21 以内^[19],说明此次原位 Sr 同位素分析结果准确可靠。两种不同类型白钨矿在 Sr 同位素组成上也具有明显差异。矽卡岩型白钨矿 ^{88}Sr 信号强度在 2.57~11.32V 之间,平均 7.36V, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化较小(0.71319~0.71491),平均 0.71370。长石-石英脉型白钨矿的 ^{88}Sr 信号强度较低,为 0.75~2.82V,平均 1.51V, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在颗粒间的变化较大(0.71537~0.72803),平均 0.72079(表3)。矽卡岩型白钨矿 Sr 同位素含量高比值低,比值集中变化范围小,指示了矽卡岩矿体形成过程中流体与围岩反应充分并达到了平衡;长石-石英脉型白钨矿 Sr 含量低同位素比值高,比值分散变化范围大,呈现出明显的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 高低比值两端元混合的特征,说明在长石-石英脉型矿体形成过程中流体并未达到平衡。

4 成矿时代和成矿流体特征分析

4.1 成矿时代探讨

前人对于南秧田白钨矿床矽卡岩型矿化年代学研究获得的年龄集中在两个时间段:①晚三叠一早侏罗世,定年对象包括:冲庄组片麻岩中的云母

表1 长石-石英脉中辉钼矿 Re-Os 同位素分析结果

Table 1 Re-Os isotope analytical results of molybdate in feldspar-quartz veins

样品编号	样品质量 (g)	Re ($\mu\text{g/g}$)		普 Os (ng/g)		^{187}Re ($\mu\text{g/g}$)		^{187}Os (ng/g)		模式年龄 (Ma)	
		测定值	2σ	测定值	2σ	测定值	2σ	测定值	2σ	测定值	2σ
NYTS-16-1	0.00304	60.93	0.460	0.0309	0.0024	38.29	0.289	95.71	0.59	149.8	2.1
NYTS-16-2	0.02081	197.6	1.723	0.5608	0.0454	124.2	3.768	313.7	2.1	151.4	2.3
NYTS-16-3	0.01190	235.0	2.141	0.5961	0.0178	147.7	1.346	373.6	2.3	151.7	2.2
NYTS-16-4	0.00309	213.1	1.678	0.1013	0.0077	133.9	1.055	333.9	2.0	149.4	2.1
NYTS-16-5	0.00313	246.2	2.146	0.1744	0.0076	154.8	1.349	390.0	2.8	151.1	2.3

(K - Ar:180 ~ 220Ma, 见《1:5万麻栗坡、都龙幅区调查报告》, 1999)、矿化矽卡岩 (Rb - Sr: 214.3 ± 15.6 Ma^[22])、矽卡岩中的辉钼矿 (Re - Os: 209.1 ± 3.3 ~ 214.1 ± 4.3 Ma^[21]), 围岩区域变质事件、矽卡岩化作

用和成矿作用近同时发生, 南秧田矿床属于变质成因; ②早白垩世, 测试对象是含矿矽卡岩中的金云母 (Ar - Ar: 121 ± 3 Ma^[23]; Ar - Ar: 118.14 ± 0.69 Ma^[24]), 南秧田钨矿为早白垩世岩浆热液成矿事件。

表2 白钨矿中稀土元素含量测定结果

Table 2 Analytical results of rare earth elements in scheelite

白钨矿 类型	样品编号	元素含量(μg/g)																	δEu	
		Mo	Sr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		ΣREE
矽卡岩型	NYTX-5-01	300.1	1202	0.15	8.21	28.80	5.73	24.13	1.18	0.07	0.73	0.03	0.05	0.01	0.03	<LOD	<LOD	0.01	68.98	0.24
	NYTX-5-02	295.2	1332	0.24	18.60	52.48	8.57	36.18	2.20	0.15	0.85	0.04	0.07	<LOD	<LOD	0.01	0.04	<LOD	119.18	0.36
	NYTX-5-03	283.7	1197	0.02	6.54	25.21	4.97	22.30	1.56	0.15	0.45	0.06	<LOD	<LOD	0.06	<LOD	0.01	<LOD	61.30	0.60
	NYTX-5-04	237.8	1167	0.34	5.71	24.43	5.11	30.62	2.65	0.21	1.33	0.10	0.47	0.03	0.04	<LOD	0.01	<LOD	70.72	0.38
	NYTX-5-05	248.8	1167	0.52	8.33	28.80	4.95	23.28	1.73	0.12	0.68	0.03	0.15	0.03	0.09	<LOD	<LOD	<LOD	68.20	0.37
	NYTX-5-06	231.6	1191	1.20	7.33	27.39	5.61	32.38	3.49	0.25	1.90	0.18	0.48	0.10	0.23	0.00	0.07	<LOD	79.41	0.33
	NYTX-12-01	246.3	672.1	4.23	4.25	15.53	2.96	18.02	4.17	0.77	3.73	0.38	1.96	0.29	0.62	0.04	0.20	0.02	52.95	0.66
	NYTX-12-02	231.3	607.0	3.24	3.96	15.51	3.32	20.00	4.21	0.48	3.07	0.29	1.73	0.17	0.40	0.06	0.07	0.03	53.30	0.45
	NYTX-12-03	223.5	588.1	4.43	4.66	17.57	3.47	19.00	4.24	0.68	3.80	0.37	1.67	0.29	0.52	0.04	0.20	0.04	56.55	0.58
	NYTX-12-04	191.8	547.5	4.72	4.70	17.99	3.00	15.74	3.04	0.48	2.41	0.18	1.11	0.24	0.46	0.06	0.47	0.03	49.91	0.60
NYTX-12-05	207.9	520.8	4.87	3.25	14.63	3.31	17.82	4.71	0.65	4.42	0.47	2.36	0.37	0.84	0.07	0.11	0.02	53.05	0.49	
NYTX-12-06	183.8	407.1	4.57	2.68	14.17	3.34	19.77	5.25	0.55	3.82	0.42	2.26	0.37	0.73	0.06	0.16	0.02	53.60	0.42	
长石- 石英脉型	NYTS-1-01	19.0	136.0	174.20	7.83	30.75	6.59	41.23	15.67	6.61	16.33	3.50	26.85	5.92	19.34	2.64	15.93	2.16	201.35	1.41
	NYTS-1-02	19.4	106.4	52.82	3.31	8.45	1.54	8.32	3.58	1.59	4.26	1.16	6.40	1.96	5.89	0.77	4.71	0.94	52.87	1.39
	NYTS-1-03	17.8	150.4	91.45	4.75	23.19	5.68	29.20	8.41	7.19	8.28	1.42	10.27	2.66	7.95	1.38	8.33	1.29	119.98	2.94
	NYTS-1-04	21.5	149.9	299.92	41.05	86.35	12.79	62.13	15.88	9.40	17.89	3.64	28.31	7.14	22.83	4.72	34.81	4.72	351.65	1.90
	NYTS-1-05	25.4	147.4	115.65	5.13	29.22	6.12	34.18	9.97	9.09	10.18	1.79	12.52	3.31	8.66	1.66	10.33	1.42	143.58	3.08
	NYTS-1-06	18.5	156.0	78.63	6.28	29.29	6.54	34.74	8.53	8.80	8.56	1.43	8.57	2.19	6.05	0.91	4.96	0.86	127.71	3.51
	NYTS-2-01	17.1	165.3	120.68	16.43	39.71	7.26	42.71	13.38	11.60	16.78	3.98	28.50	6.19	18.28	2.33	11.63	1.44	220.20	2.64
	NYTS-2-02	15.8	181.8	82.32	5.44	26.48	5.87	30.35	8.32	8.43	7.77	1.62	12.49	3.11	10.01	1.50	9.37	1.31	132.06	3.58
	NYTS-2-03	18.2	138.9	195.53	11.58	36.86	8.00	42.80	10.24	11.37	10.68	2.56	18.15	4.43	17.55	3.84	35.18	5.12	218.36	3.71
	NYTS-2-04	17.4	139.1	331.40	50.60	232.17	16.05	63.10	14.95	12.72	14.35	2.84	23.03	6.50	26.72	5.35	54.33	7.82	530.55	2.96
	NYTS-2-05	24.2	229.1	379.33	59.31	137.24	19.31	72.11	15.77	9.86	17.64	3.78	33.46	8.80	35.80	6.48	50.59	6.27	476.44	2.02
	NYTS-2-06	36.6	233.8	30.11	0.57	2.57	0.71	4.22	3.23	0.83	4.28	0.98	6.18	1.51	4.45	0.62	3.56	0.46	34.16	0.77
	NYTS-16-A01	7.2	80.9	104.49	15.83	64.67	9.43	44.49	9.55	8.90	10.71	1.74	12.00	2.89	8.07	0.89	4.63	0.71	194.51	3.00
	NYTS-16-A02	9.9	78.8	84.31	24.08	49.34	8.61	40.72	9.13	10.06	8.91	1.57	10.65	2.45	6.68	0.75	3.72	0.54	177.21	3.80
	NYTS-16-A03	8.0	75.5	216.48	17.77	78.41	11.97	60.53	17.28	10.48	20.42	3.80	27.34	6.30	17.84	2.13	11.33	1.80	287.41	1.90
	NYTS-16-A04	8.5	74.2	117.84	20.31	100.61	18.61	78.68	15.98	10.67	14.52	2.58	16.47	3.58	9.60	1.11	5.74	0.71	299.17	2.39
	NYTS-16-A05	9.1	69.0	93.65	22.56	68.14	10.58	46.13	15.18	10.49	9.47	1.57	10.35	2.69	6.78	0.87	3.83	0.62	209.26	2.99
	NYTS-16-A06	9.3	69.1	164.20	58.80	122.66	17.72	73.98	14.31	13.80	13.55	2.26	15.54	3.49	10.22	1.16	6.81	1.05	355.37	3.38
	NYTS-16-B01	14.7	115.9	39.49	1.42	6.00	1.16	7.47	2.46	6.46	3.25	0.67	5.20	1.21	4.01	0.60	4.23	0.72	44.87	7.79
	NYTS-16-B02	12.9	139.4	58.82	3.64	13.09	2.72	18.22	6.37	5.01	8.18	1.53	10.89	2.43	7.31	0.90	5.19	0.72	86.22	2.37
	NYTS-16-B03	13.5	133.5	44.99	2.01	8.90	1.98	14.00	4.96	5.60	6.88	1.30	8.96	2.05	5.56	0.71	4.33	0.66	67.90	3.27
	NYTS-16-B04	11.8	115.6	79.60	5.51	20.36	4.57	34.26	10.83	4.33	12.07	1.88	12.31	2.82	7.75	0.99	6.86	1.11	125.64	1.29
	NYTS-16-B05	12.9	106.3	57.57	4.57	17.56	3.47	25.36	7.21	4.69	8.98	1.53	9.00	2.03	5.58	0.71	4.44	0.79	95.90	1.99
	NYTS-16-B06	15.4	110.0	50.36	14.57	30.26	4.50	26.18	6.14	5.79	6.50	0.97	6.32	1.48	4.32	0.63	4.62	0.85	113.13	3.13

注: “<LOD”表示低于检出限。

表 3 白钨矿原位 Sr 同位素分析结果

Table 3 *in situ* Sr isotope analytical results of scheelite

白钨矿类型	样品编号	^{85}Rb 信号强度 (V)	^{88}Sr 信号强度 (V)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
矽卡岩型	NYTX-5-01	0.0003	10.34	0.00009	0.00004	0.71383	0.00008
	NYTX-5-02	0.0000	10.48	0.00001	0.00001	0.71352	0.00007
	NYTX-5-03	0.0001	9.74	0.00004	0.00004	0.71359	0.00007
	NYTX-5-04	0.0003	9.58	0.00009	0.00005	0.71351	0.00007
	NYTX-5-05	0.0007	10.26	0.00021	0.00004	0.71353	0.00006
	NYTX-5-06	0.0072	11.08	0.00227	0.00041	0.71364	0.00008
	NYTX-5-07	0.0000	11.32	0.00000	0.00001	0.71356	0.00006
	NYTX-5-08	0.0000	11.25	0.00001	0.00001	0.71356	0.00007
	NYTX-5-09	0.0001	11.23	0.00002	0.00001	0.71351	0.00007
	NYTX-5-10	0.0002	7.25	0.00009	0.00001	0.71359	0.00007
	NYTX-5-11	0.0000	10.88	0.00000	0.00001	0.71354	0.00006
	NYTX-5-12	0.0003	10.44	0.00008	0.00003	0.71358	0.00007
	NYTX-5-13	0.0006	9.95	0.00021	0.00005	0.71359	0.00007
	NYTX-5-14	0.0098	8.76	0.00393	0.00060	0.71384	0.00010
	NYTX-5-15	0.0014	9.61	0.00048	0.00006	0.71354	0.00008
	NYTX-12-01	0.0002	3.32	0.00021	0.00004	0.71491	0.00011
	NYTX-12-02	0.0002	6.12	0.00011	0.00002	0.71339	0.00007
	NYTX-12-03	0.0004	6.43	0.00019	0.00003	0.71336	0.00007
	NYTX-12-04	0.0001	5.28	0.00008	0.00002	0.71354	0.00008
	NYTX-12-05	0.0003	3.02	0.00036	0.00004	0.71429	0.00011
	NYTX-12-06	0.0003	4.85	0.00021	0.00003	0.71349	0.00010
	NYTX-12-07	0.0001	5.53	0.00008	0.00001	0.71319	0.00010
	NYTX-12-08	0.0002	5.13	0.00013	0.00002	0.71349	0.00011
	NYTX-12-09	0.0002	2.57	0.00032	0.00003	0.71478	0.00015
	NYTX-12-10	0.0005	4.17	0.00044	0.00013	0.71374	0.00013
	NYTX-12-11	0.0003	3.39	0.00034	0.00006	0.71385	0.00012
	NYTX-12-12	0.0929	3.59	0.08473	0.01206	0.71401	0.00014
	NYTX-12-13	0.0003	5.54	0.00020	0.00003	0.71357	0.00010
	NYTX-12-14	0.0007	4.42	0.00051	0.00011	0.71389	0.00011
	NYTX-12-15	0.0007	5.15	0.00044	0.00003	0.71353	0.00009
长石-石英脉型	NYTS-1-A01	0.0026	1.41	0.00589	0.00039	0.72027	0.00021
	NYTS-1-A02	0.0033	1.33	0.00804	0.00071	0.72014	0.00027
	NYTS-1-A03	0.0025	0.90	0.00968	0.00198	0.72135	0.00035
	NYTS-1-A04	0.0050	1.18	0.01394	0.00101	0.72072	0.00032
	NYTS-1-A05	0.0046	1.34	0.01109	0.00094	0.72043	0.00023
	NYTS-1-A06	0.0014	1.29	0.00369	0.00028	0.72094	0.00022
	NYTS-1-A07	0.0019	1.24	0.00506	0.00036	0.72106	0.00025
	NYTS-1-A08	0.0014	1.18	0.00409	0.00032	0.72061	0.00026
	NYTS-1-A09	0.0038	1.09	0.01114	0.00090	0.72085	0.00030
	NYTS-1-A10	0.0017	1.11	0.00518	0.00020	0.72104	0.00031
	NYTS-1-A11	0.0008	1.10	0.00244	0.00013	0.72186	0.00029
	NYTS-1-A12	0.0044	1.13	0.01254	0.00145	0.72168	0.00034
	NYTS-1-A13	0.0013	1.30	0.00348	0.00037	0.72079	0.00024
	NYTS-1-A14	0.0006	1.39	0.00149	0.00026	0.71923	0.00028
	NYTS-1-A15	0.0017	1.24	0.00420	0.00039	0.72066	0.00022
	NYTS-1-B01	0.0022	2.35	0.00338	0.00125	0.71604	0.00014
NYTS-1-B02	0.0014	2.17	0.00213	0.00021	0.71584	0.00016	
NYTS-1-B03	0.0033	2.14	0.00510	0.00031	0.71613	0.00015	
NYTS-1-B04	0.0039	2.40	0.00530	0.00042	0.71693	0.00014	
NYTS-1-B05	0.0019	2.23	0.00272	0.00010	0.71618	0.00015	
NYTS-1-B06	0.0021	2.49	0.00293	0.00036	0.71649	0.00016	
NYTS-1-B07	0.0028	2.28	0.00394	0.00038	0.71666	0.00015	
NYTS-1-B08	0.0028	2.15	0.00449	0.00093	0.71622	0.00015	

(续表3)

长石-石英脉型	NYTS-1-B09	0.0013	2.37	0.00174	0.00009	0.71537	0.00013
	NYTS-1-B10	0.0010	2.47	0.00138	0.00016	0.71589	0.00017
	NYTS-1-B11	0.0007	2.67	0.00084	0.00007	0.71588	0.00011
	NYTS-1-B12	0.0030	2.74	0.00355	0.00031	0.71601	0.00011
	NYTS-1-B13	0.0018	2.82	0.00231	0.00026	0.71636	0.00023
	NYTS-1-B14	0.0039	1.29	0.00978	0.00060	0.71716	0.00023
	NYTS-1-B15	0.0065	1.72	0.01303	0.00185	0.71724	0.00018
	NYTS-2-01	0.0018	1.45	0.00402	0.00025	0.72024	0.00018
	NYTS-2-02	0.0005	1.45	0.00120	0.00019	0.72020	0.00018
	NYTS-2-03	0.0005	1.48	0.00108	0.00007	0.71906	0.00019
	NYTS-2-04	0.0006	1.47	0.00126	0.00011	0.71918	0.00020
	NYTS-2-05	0.0004	1.27	0.00108	0.00007	0.72151	0.00023
	NYTS-2-06	0.0007	1.27	0.00170	0.00014	0.72158	0.00021
	NYTS-2-07	0.0016	1.29	0.00412	0.00022	0.72105	0.00021
	NYTS-2-08	0.0016	1.30	0.00404	0.00061	0.72108	0.00023
	NYTS-2-09	0.0008	1.39	0.00192	0.00020	0.72372	0.00022
	NYTS-2-10	0.0015	1.45	0.00351	0.00031	0.72230	0.00019
	NYTS-13-01	0.0004	1.05	0.00125	0.00009	0.72803	0.00029
	NYTS-13-02	0.0009	0.94	0.00312	0.00031	0.72764	0.00032
	NYTS-13-03	0.0001	0.97	0.00039	0.00008	0.72694	0.00026
	NYTS-13-04	0.0001	1.02	0.00034	0.00007	0.72614	0.00028
	NYTS-13-05	0.0003	0.95	0.00119	0.00007	0.72705	0.00024
	NYTS-13-06	0.0003	0.87	0.00096	0.00008	0.72757	0.00028
	NYTS-13-07	0.0001	0.82	0.00055	0.00008	0.72719	0.00030
	NYTS-13-08	0.0032	0.91	0.01163	0.00189	0.72769	0.00033
	NYTS-13-09	0.0007	0.78	0.00271	0.00018	0.72774	0.00036
	NYTS-13-10	0.0005	0.75	0.00204	0.00037	0.72756	0.00034
标准样品	XJSSTD(n=8)	0.0000	6.48	0.00001	0.00002	0.72086	0.00015

长石-石英脉型白钨矿是另一类重要矿体类型^[25-26],明显穿切了矽卡岩矿体和围岩,因此这类白钨矿的形成应晚于矽卡岩型矿化。李建康等^[17]对长石-石英脉内的白钨矿开展了Sm-Nd定年,获得 $159 \pm 14\text{Ma}$ 的等时线年龄。本次研究采集的辉钼矿产出于长石-石英脉体内,手标本观察发现辉钼矿呈浸染状位于长石-石英矿脉边部,并且通过薄片镜下鉴定两者关系密切为同一时期产物(图2c,f),其形成时间能代表长石-石英矿脉的形成时间。所得辉钼矿Re-Os等时线年龄为 $151.0 \pm 1.3\text{Ma}$ (图3),与其中的白钨矿Sm-Nd年龄在不确定度范围内一致,说明长石-石英脉型白钨矿形成于晚侏罗世,而矽卡岩型白钨矿的形成时间应为晚三叠世,与晚白垩世老君山花岗岩体无直接的关系。

4.2 两期成矿流体特征

白钨矿的微量、稀土元素组成可以指示成矿流体的来源和演化过程^[27-28]。南秧田两类白钨矿虽然在空间上密切相关,但两者的微量、稀土元素存在差异^[25],本文详细地测定了两期白钨矿样品,结果显示它们的微量、稀土元素组成具有明显的差异。

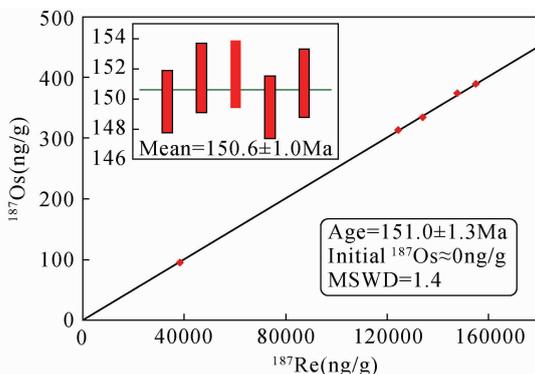


图3 长石-石英矿脉中辉钼矿等时线年龄图

Fig. 3 Isochron age map of molybdate in feldspar-quartz vein

白钨矿的微区原位分析结果表明,长石-石英脉型白钨矿的稀土总量相对较高,配分曲线平坦,Eu呈现明显正异常,并且不同样品之间高度相似,与延边杨金沟白钨矿也相似^[29]。

矽卡岩型白钨矿的稀土总量较低,轻稀土富集,重稀土强烈亏损,Eu呈现中等负异常,与赣东北朱溪、安徽东顾山、湖南黄沙坪、西藏努日、安徽百丈岩等^[30-35]矽卡岩型钨矿或含钨多金属矿床相似,此特征可能与矽卡岩矿石的矿物组合有关。南秧田白钨

矿主要形成于退化蚀变阶段^[16],在此之前已经生成了大量的钙铝榴石,钙铝榴石相对富集重稀土而亏损轻稀土^[36],石榴石的结晶会造成热液流体亏损重稀土而相对富集轻稀土。曾志刚等^[22]所测定含矿矽卡岩全岩稀土元素配分曲线为 Eu 负异常的轻稀土富集右倾型,稀土总含量约 247 μg/g, LREE/HREE 平均值为 8.72,而本文的两件矽卡岩白钨矿的稀土总量约 65.6 μg/g, LREE/HREE 比值分别为 359.5、15.3,稀土总量较矽卡岩全岩有很大的亏损,并且重稀土也更加亏损,因此石榴石的结晶可能是造成白钨矿重稀土亏损的重要原因。

南秧田两期白钨矿除了稀土元素的差异之外,其他微量元素含量也存在巨大差异,矽卡岩白钨矿具有相对高含量的 Mo 和 Sr,而具有较低含量的 Y 和 Nb, Ta 元素含量相似,同样指示两者成矿流体来源的差异。

南秧田两期白钨矿具有明显不同的 δEu 值,而白钨矿的 Eu 正负异常可以指示成矿时环境的氧逸度^[37-39]。在氧逸度较高的情况下 Eu 主要以 Eu³⁺ 的形式存在,此时 Eu 与其他稀土元素化学行为一致, Eu 的负异常则继承于热液流体,在氧逸度较低或者还原条件下则以 Eu²⁺ 为主,而 Eu²⁺ 离子半径比 Eu³⁺ 更接近 Ca²⁺ 的离子半径^[31,37-38,40], Eu²⁺ 更容易进入白钨矿晶格产生 Eu 正异常。矽卡岩型白钨矿 Eu 负异常显著(δEu 均值 0.46),比围岩(δEu 均值 0.62,)更低^[39],暗示白钨矿形成于氧逸度较高的热液流体环境,并且围岩是造成其 Eu 负异常的部分原因。而长石-石英脉型白钨矿 Eu 呈明显的正异常(δEu 均值 2.8),说明其形成于还原性较强的环境,该类型白钨矿样品 NYT-16 中辉钼矿的存在也印证了这一点。

4.3 矿床成因探讨

南秧田钨矿床白钨矿主要以矽卡岩的形式产出,但在该区域暂未发现同时期岩体,并且矿区围岩经历了强烈的区域变质作用,因此关于矽卡岩白钨矿的成因争议较大。因为 Sr 离子半径与白钨矿(CaWO₃)中 Ca 离子半径非常相似,能够以类质同象的形式进入白钨矿,因此 Sr 的物质来源可以指示钨的成矿流体来源。本文直接以白钨矿为研究对象,通过 Sr 同位素研究来指示两类白钨矿的物质来源以及探讨两者的成因。

曾志刚等^[22]研究矽卡岩矿石稀土特征后发现其与北美页岩等很多沉积岩相似,并且全岩 Rb-Sr 等时线年龄为 214.25 ± 15.6 Ma,与区域变质年龄值

一致,提出矽卡岩是区域变质作用的产物。王冠等^[39]测定了围岩石英片岩中的稀土元素,其稀土配分曲线与矽卡岩基本完全一致,并且具有相似的 LREE/HREE 比值和 δEu 值。本文矽卡岩白钨矿的稀土配分曲线与矽卡岩和围岩也较相似,暗示围岩对钨成矿具有较大的贡献。冯佳睿等^[16]对矽卡岩中的石榴子石、绿帘石、石英等矿物的流体包裹体研究表明成矿流体主要是岩浆水。黄铁矿的 δ³⁴S 值反映深部岩浆硫的来源特征,结合辉钼矿 Re-Os 年龄 209.1 ± 3.3 ~ 214.1 ± 4.3 Ma,认为钨成矿与印支期岩浆作用有关。蔡倩茹等^[41]同样对矽卡岩不同阶段矿物进行了流体包裹体研究,结果显示成矿流体主要为岩浆水,其次为含有机质的碳酸盐岩地层和大气降水。本文矽卡岩白钨矿⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 同位素初始比值在 0.71319 ~ 0.71491 之间,平均值为 0.71370,低于矽卡岩全岩⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 初始比值 0.715876^[23],暗示有低⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值端元流体的加入,并且其具有低含量高比值和高含量低比值两个端元混合的特征,而一般地层 Sr 含量低而同位素比值高,岩浆流体具有高含量低比值特征,因此南秧田矽卡岩钨成矿作用很可能与岩浆热液交代作用有关。

有关长石-石英脉型白钨矿成因的研究较少,曾志刚等^[25]认为其物质来源主要来自地壳重熔型花岗岩岩浆热液,李建康等^[17]测得白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 159 ± 14 Ma,认为是该期深部岩浆活动的产物。而本文白钨矿 Sr 同位素具有宽范围的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值 0.71537 ~ 0.72803,平均比值为 0.72081(图4),远远高出矽卡岩白钨矿,如此高的 Sr 同位素比值不太可能是由岩浆热液所引起的,反而可能是由变质流体所形成。本区域花岗片麻岩中发现有约 800 Ma 的继承锆石^[42-43],暗示深部有古老基底的存在,因此长石-石英脉的形成可能是来自于深部更古老的地层。并且白钨矿 Sr 同位素表现出两个端元混合特征,一个端元⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值高,含量低,代表变质流体端元;另一端元⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值低,含量高,靠近矽卡岩白钨矿地层端元,说明其可能来自矽卡岩,变质流体与矽卡岩发生了交代作用,对矽卡岩矿体进行了叠加和改造。

综上所述,南秧田两种类型白钨矿无论是形成时代、产出状态、矿物组合,还是微量、稀土元素以及 Sr 同位素都存在着显著的差异,两者分别属于不同时期和不同成因的两次成矿事件。矽卡岩型白钨矿形成于约 214 Ma,与印支期岩浆活动有关;长石-石

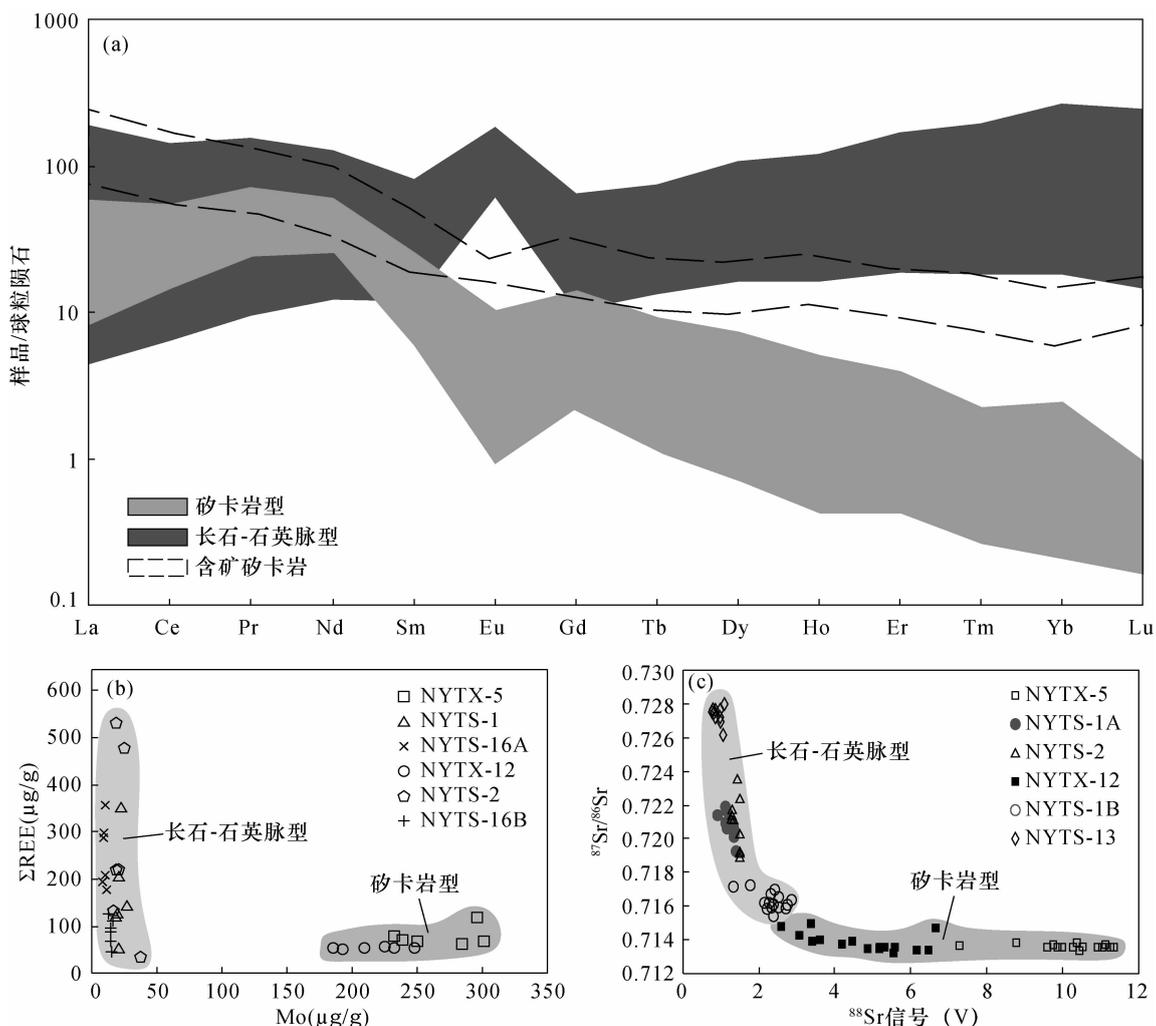


图4 白钨矿稀土、微量元素以及 Sr 同位素比值特征(含矿矽卡岩稀土数据来源文献[22])

Fig. 4 Characteristics of rare earth, trace elements and Sr isotope ratio in scheelite (Source of rare earth data for ore-bearing skarn in Reference[22])

英脉型白钨矿形成于 150Ma 左右, 与该时期的变质作用相关, 其流体可能来自深部古老基底所形成的变质流体。

5 结论

南秧田白钨矿床长石-石英矿脉辉钨矿 Re-Os 等时线年龄测定结果为 $151.0 \pm 1.3\text{Ma}$, 明显晚于矽卡岩的成矿年龄 214Ma, 属于后期的另一次成矿事件。本文对两类白钨矿进行了原位微量元素和稀土元素、原位 Sr 同位素的测定, 对比发现两者具有明显的差异, 两次成矿具有明显不同的流体来源。白钨矿 Eu 异常显示矽卡岩型白钨矿形成于氧逸度较高的流体环境, 而长石-石英脉型白钨矿则形成于较为还原的环境。较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值以及较高的 Sr 含量指示矽卡岩型白钨矿形成

于岩浆热液的交代作用, 而低 Sr 含量、高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值以及比值变化范围大的特征反映了长石-石英脉型白钨矿的形成与变质流体有关。两类白钨矿 Sr 同位素都具有二元混合的特征, 暗示成矿流体与围岩的强烈交代作用是白钨矿形成的关键。

致谢: 云南文山麻栗坡紫金钨业集团有限公司对本文野外地质工作的大力支持和帮助, 以及两位审稿人对本文提出的建设性意见, 在此表示衷心感谢!

6 参考文献

[1] Lecumberri - Sanchez P, Vieira R, Heinrich C A, et al. Fluid-rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits [J]. *Geology*, 2017, 45(7): 579-582.
[2] Wu D, Liu Y, Chen C, et al. *In-situ* trace element and Sr isotopic compositions of mantle xenoliths constrain two

- stage metasomatism beneath the Northern North China Craton[J]. *Lithos*, 2017, 288 – 289 : 338 – 351.
- [3] Christensen J N, Halliday A N, Lee D C, et al. *In situ* Sr isotopic analysis by laser ablation[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1995, 136 : 79 – 85.
- [4] Ramos F C, Wolff J A, Tollstrup D L. Measuring $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in minerals and groundmass from basalts using LA – MC – ICPMS [J]. *Chemical Geology*, 2004, 211 (1 – 2) : 0 – 158.
- [5] Schmidberger S S, Simonetti A, Heaman L M, et al. Lu – Hf, *in situ* Sr and Pb isotope and trace element systematics for mantle eclogites from the Diavik diamond mine: Evidence for Paleoproterozoic subduction beneath the Slave craton, Canada[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 2007, 254(1 – 2) : 0 – 68.
- [6] 杨岳衡, 吴福元, 谢烈文, 等. 地质样品 Sr 同位素激光原位等离子体质谱(LA – MC – ICP – MS)测定[J]. *岩石学报*, 2009, 25(12) : 331 – 341.
Yang Y H, Wu F Y, Xie L W, et al. *In situ* Sr isotopic measurement of natural geological samples by LA – MC – ICP – MS[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2009, 25(12) : 331 – 341.
- [7] Zhao X F, Zhou M F, Gao J F, et al. *In situ* Sr isotope analysis of apatite by LA – MC – ICPMS: Constraints on the evolution of ore fluids of the Yinachang Fe – Cu – REE deposit, Southwest China[J]. *Mineral Deposita*, 2015, 50(7) : 871 – 884.
- [8] 谭洪旗, 刘玉平. 滇东南猛洞岩群构造环境: 变质碎屑岩地球化学约束[J]. *地质学报*, 2017, 91(7) : 1416 – 1432.
Tan H Q, Liu Y P. Tectonic setting of the Mengdong Group Complex, Southeast Yunnan Province: Geochemical constraints from metasedimentary rocks [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(7) : 1416 – 1432.
- [9] 张世涛, 冯明刚, 吕伟. 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.
Zhang S T, Feng M G, Lü W. Analysis of the Nanwenhe metamorphic core complex in Southeastern Yunnan[J]. *Regional Geology of China*, 1998, 17(4) : 390 – 397.
- [10] 谭洪旗, 刘玉平. 滇东南猛洞岩群变质 – 变形研究及构造意义[J]. *地质学报*, 2017, 91(1) : 15 – 42.
Tan H Q, Liu Y P. Metamorphism and deformation of the Mengdong group – complex in Southeastern Yunnan Province and their tectonic implications [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2017, 91(1) : 15 – 42.
- [11] Xu B, Jiang S Y, Wang R, et al. Late Cretaceous granites from the giant Dulong Sn – polymetallic ore district in Yunnan Province, South China: Geochronology, geochemistry, mineral chemistry and Nd – Hf isotopic compositions[J]. *Lithos*, 2015, 218 – 219 : 54 – 72.
- [12] Zhou X, Yu J H, O’Reilly S Y, et al. Sources of the Nanwenhe—Song Chay granitic complex (SW China—NE Vietnam) and its tectonic significance[J]. *Lithos*, 2017, 290 – 291 : 76 – 93.
- [13] 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[J]. *岩石学报*, 2007, 23(5) : 967 – 976.
Liu Y P, Li Z X, Li H M, et al. U – Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn – Zn deposit: Evidence for Cretaceous large – scale granitic magmatism and mineralization events in Southeastern Yunnan Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(5) : 967 – 976.
- [14] 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[J]. *岩石学报*, 2010, 26(3) : 845 – 857.
Feng J R, Mao J W, Pei R F, et al. HRIMP zircon U – Pb dating and geochemical characteristics of Laojunshan granite intrusion from the Wazha tungsten deposit, Yunnan Province and their implications for petrogenesis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(3) : 845 – 857.
- [15] 刘艳宾, 莫宣学, 张达, 等. 滇东南老君山地区白垩世花岗岩的成因[J]. *岩石学报*, 2014, 30(11) : 3271 – 3286.
Liu Y B, Mo X X, Zhang D, et al. Petrogenesis of the Late Cretaceous granite discovered in the Laojunshan Region, Southeastern Yunnan Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(11) : 3271 – 3286.
- [16] 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[J]. *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 [J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(1) : 57 – 73.
- [17] 李建康, 王登红, 李华芹, 等. 云南老君山矿集区的晚侏罗世—早白垩世成矿事件[J]. *地球科学*, 2013, 38(5) : 1023 – 1036.
Li J K, Wang D H, Li H Q, et al. Late Jurassic—Early Cretaceous mineralization in the Laojunshan ore concentration area, Yunnan Province [J]. *Earth Science*, 2013, 38(5) : 1023 – 1036.
- [18] Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisal and refinement of zircon U – Pb isotope and trace element analyses by LA – ICP – MS[J]. *Science Bulletin*, 2010,

- 55(15):1535-1546.
- [19] Li C, Zhou L, Zhao Z, et al. *In-situ* Sr isotopic measurement of scheelite using fs-LA-MC-ICPMS[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 160:38-47.
- [20] 李超, 杨雪, 赵鸿, 等. pg-ng级Os同位素热表面电离质谱高精度分析测试技术[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(4):392-398.
- Li C, Yang X, Zhao H, et al. High precise isotopic measurements of pg-ng Os by negative ion thermal ionization mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(4):392-398.
- [21] 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.
- Feng J R, Mao J W, Pei R F, et al. Ore-forming fluids and metallogenesis of Nanyangtian tungsten deposit in Laojunshan, Southeastern Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2011, 30(3):403-419.
- [22] 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 等. 老君山成矿区变质成因夕卡岩的地质地球化学特征[J]. *矿物学报*, 1999, 19(1):48-55.
- Zeng Z G, Li C Y, Liu Y P, et al. Geology and geochemistry of metamorphogenic skarn from Laojunshan metallogenic province [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1999, 19(1):48-55.
- [23] 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(增刊1):617-618.
- Liu Y P, Li Z X, Ye L, et al. Ar-Ar chronology of tungsten mineralization in Laojunshan ore concentration area in Southeast Yunnan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011(Supplement 1):617-618.
- [24] 谭洪旗, 刘玉平, 叶霖, 等. 滇东南南秧田钨锡矿床金云母⁴⁰Ar-³⁹Ar定年及意义[J]. *矿物学报*, 2011(增刊1):639-640.
- Tan H Q, Liu Y P, Ye L, et al. ⁴⁰Ar-³⁹Ar dating of metallomica and its significance from the South Yangtian tungsten-tin deposit in Southeast Yunnan [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011(Supplement 1):639-640.
- [25] 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, 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 [J]. *Geological Geochemistry*, 1998, 26(2):34-38.
- [26] 谭筱虹, 李志均, 杜再飞. 滇东南南温河地区深变质岩中似层状白钨矿[J]. *云南地质*, 2010, 29(4):382-387.
- Tan Y H, Li Z J, Du Z F. On the stratoid scheelite of Kata-Metamorphite in Nanwenhe area of SE Yunnan [J]. *Yunnan Geology*, 2010, 29(4):382-387.
- [27] 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.
- [28] Zhao W, Zhou M, Williams-Jones A, et al. Constraints on the uptake of REE by scheelite in the Baoshan tungsten skarn deposit, South China [J]. *Chemical Geology*, 2018, 477:123-136.
- [29] 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[J]. *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 [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26(12):3720-3726.
- [30] 刘善宝, 刘战庆, 王成辉, 等. 赣东北朱溪超大型钨矿床中白钨矿的稀土、微量元素地球化学特征及其 Sm-Nd定年[J]. *地学前缘*, 2017, 24(5):17-30.
- Liu S B, Liu Z Q, Wang C H, et al. Geochemical characteristics of REEs and trace elements and Sm-Nd dating of scheelite from the Zhuxi giant tungsten deposit in Northeast Jiangxi [J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(5):17-30.
- [31] 聂利青, 周涛发, 张千明, 等. 安徽东顾山钨矿床白钨矿主微量元素和 Sr-Nd 同位素特征及其对成矿作用的指示[J]. *岩石学报*, 2017, 33(11):3518-3530.
- Nie L Q, Zhou T F, Zhang Q M, et al. Trace elements and Sr-Nd isotopes of scheelites: Implications for the skarn tungsten mineralization of the Donggushan deposit, Anhui Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(11):3518-3530.
- [32] 丁腾, 马东升, 陆建军, 等. 湘南黄沙坪多金属矿床花岗斑岩的矿物化学及其对矽卡岩白钨矿成矿的指示意义[J]. *岩石学报*, 2017, 33(3):716-728.
- Ding T, Ma D S, Lu J J, et al. Mineral geochemistry of granite porphyry in Huangshaping polymetallic deposit, Southern Hunan Province, and its implications for metallogenesis of skarn scheelite mineralization [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(3):716-728.
- [33] Ding T, Ma D, Lu J, et al. Garnet and scheelite as indicators of multi-stage tungsten mineralization in the Huangshaping deposit, Southern Hunan Province, China

- [J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 94: 193 – 211.
- [34] 闫国强, 丁俊, 黄勇, 等. 西藏努日白钨矿床微量和稀土元素地球化学特征——对成矿流体与矿床成因的指示[J]. *矿物学报*, 2015, 35(1): 87 – 94.
Yan G Q, Ding J, Huang Y, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and trace elements in the Nuri scheelite deposit, Tibet, China——Indications for ore – forming fluid and deposit genesis [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35(1): 87 – 94.
- [35] Song G, Qin K, Li G, 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(2 – 3): 303 – 317.
- [36] 洪为, 张作衡, 蒋宗胜, 等. 新疆西天山查岗诺尔铁矿床磁铁矿和石榴石微量元素特征及其对矿床成因的制约[J]. *岩石学报*, 2012, 28(7): 2089 – 2102.
Hong W, Zhang Z H, Jiang Z S, et al. Magnetite and garnet trace element characteristics from the Changanuoer iron deposit in the Western Tianshan Mountains, Xinjiang, NW China: Constrain for ore genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 28(7): 2089 – 2102.
- [37] Brugger J, Lahaye Y, Costa S, et al. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2000, 139(3): 251 – 264.
- [38] Brugger J, Maas R, Lahaye Y, et al. Origins of Nd – Sr – Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, Western Australia [J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(2): 203 – 225.
- [39] 王冠, 杜谷, 刘书生, 等. 电感耦合等离子体质谱法对白钨矿中稀土元素的准确测定——以云南麻栗坡南秧田白钨矿床的成因探讨为例[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 1050 – 1057.
Wang G, Du G, Liu S S, et al. Accurate determination of rare earth elements in scheelite using high resolution – inductively coupled plasma – mass spectrometry—An instance of Nanyangtian scheelite mining, Malipo, Yunnan [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 1050 – 1057.
- [40] 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 – 438.
- [41] 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.
Cai Q R, Yan Y F, Yang G S, et al. Evolution of scheelite skarn mineralization at Nanyangtian deposit, Southeast Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2018, 37(1): 116 – 136.
- [42] Yan D P, Zhou M F, Wang C Y, et al. Structural and geochronological constraints on the tectonic evolution of the Dulong—Song Chay tectonic dome in Yunnan Province, SW China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2006, 28(4 – 6): 332 – 353.
- [43] 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[J]. *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 [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(4): 587 – 601.

Implication of *in situ* Sr Isotope of Scheelite for Tungsten Mineralization: A Case Study of the Nanyangtian Scheelite Deposit, Southeast Yunnan, China

WANG Zhong-qiang¹, LI Chao^{2,3*}, ZHANG Ding-cai⁴, JIANG Xiao-jun¹, ZHOU Li-min^{2,3}, YAN Qing-gao¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

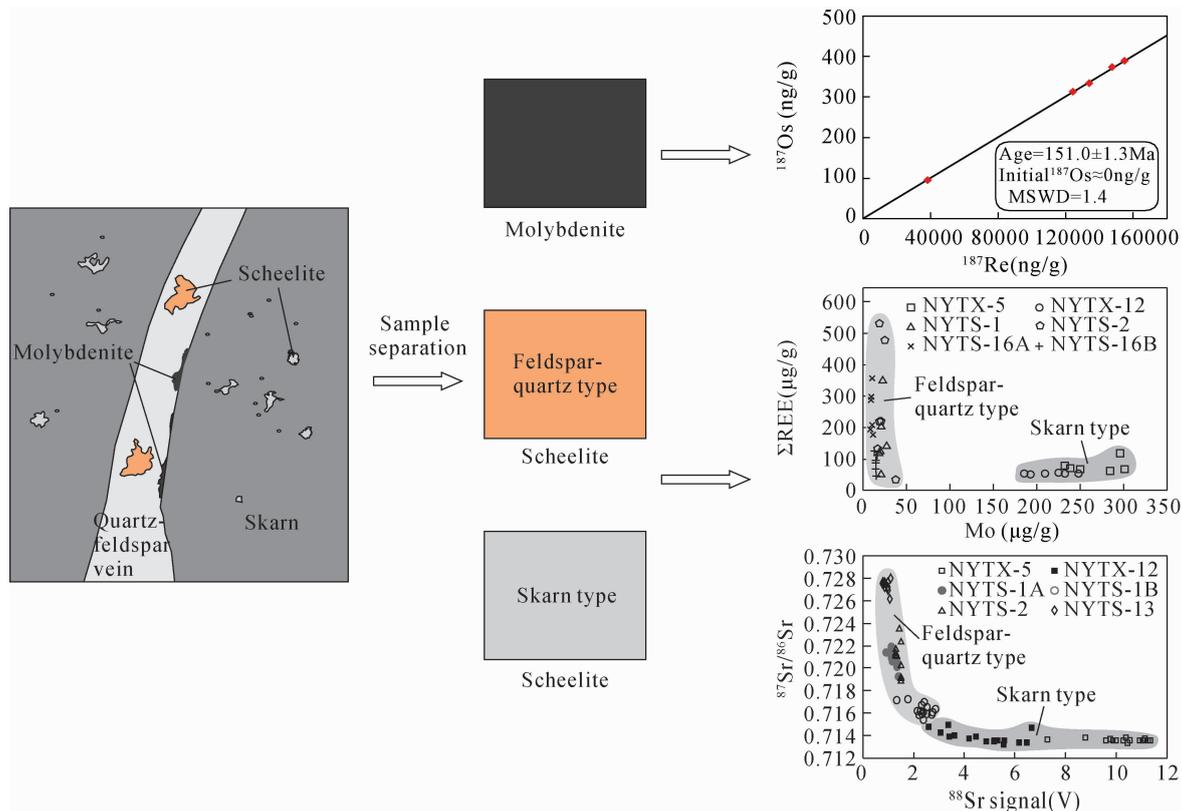
2. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

3. Key Laboratory of Re-Os Isotope Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

4. Wenshan Malipo Zijin Tungsten Group Co., LTD. Wenshan 663600, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The ore body of feldspar-quartz vein scheelite in Nanyangtian formed at 151.0 ± 1.3 Ma.
- (2) *in situ* trace element and *in situ* Sr isotopes of scheelite led to the identification of two types of scheelite with different fluid sources and genesis.
- (3) The formation of early skarn scheelite was related to magmatic-hydrothermal fluids, whereas metamorphic-hydrothermal fluids were responsible for the formation of later feldspar-quartz mineral veins.



ABSTRACT

BACKGROUND: The Nanyangtian scheelite deposit is an important skarn scheelite deposit in Yunnan Province, which is located in Laojunshan W – Sn deposit area, Southeast Yunnan. Due to its complex geological background and multi – stage metallogenic characteristics, its mineralization age and genesis remain controversial.

OBJECTIVES: To explore the metallogenic age, genesis and material origins of two types of scheelite deposits in order to explore formation patterns.

METHODS: Molybdenum Re – Os isotope dating was used to constrain the age, whereas *in situ* trace element and *in situ* Sr isotopes of scheelite were used to determine the composition of trace elements and Sr isotopes in scheelite.

RESULTS: The Re – Os isochron age of molybdenite associated with scheelite in the feldspar – quartz mineral vein of Nanyangtian was 151.0 ± 1.3 Ma, younger than the age of skarn mineralization, indicating a later mineralization event. The skarn – type scheelite was enriched in light rare earth elements with negative Eu anomaly ($\delta\text{Eu} = 0.46$). The average content of $\sum \text{REE}$, Mo and Sr in skarn scheelite were 65.60, 240.16 and 883.43 $\mu\text{g/g}$, respectively. Feldspar – quartz vein – type scheelite showed a flat rare earth pattern with positive Eu anomaly ($\delta\text{Eu} = 2.8$) and average content of $\sum \text{REE}$, Mo and Sr were 194.40, 16.01 and 129.26 $\mu\text{g/g}$, respectively. The skarn scheelite had a relatively low and uniform $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of 0.71319 to 0.71491, indicating that the ore – forming fluids were mainly magmatic – hydrothermal in origin, whereas feldspar – quartz vein type scheelite had a wide $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ range of 0.71537 to 0.72803, with an average of 0.72079, characteristic of metamorphic fluids.

CONCLUSIONS: The differences in trace and rare earth element contents between two types of mineralization indicate that they have different fluid sources. The negative Eu anomaly of the skarn – type scheelite indicates a high oxygen fugacity environment, whereas the feldspar – quartz vein – type scheelite is formed in a reductive environment in terms of positive Eu anomaly. Sr isotopes of two different types of scheelite display a feature of binary mixing, indicating that feldspar – quartz vein – type scheelite has a superimposed transformation effect on skarn – type scheelite, and the strong metasomatism of ore – forming fluids and surrounding rocks is the key to the formation of scheelite.

KEY WORDS: scheelite; *in situ* Sr isotope; mineralization epoch; source of ore – forming fluid; Nanyangtian