

朱鑫祥, 刘琰. 四川雪宝顶 W - Sn - Be 矿床中矿物化学组成及矿床成因[J]. 岩矿测试, 2021, 40(2): 296 - 305.

ZHU Xin-xiang, LIU Yan. Chemical Composition of Minerals in Xuebaoding W - Sn - Be Deposit, Sichuan Province: Constraints on Ore Genesis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(2): 296 - 305.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202101100006]

四川雪宝顶 W - Sn - Be 矿床中矿物化学组成及矿床成因

朱鑫祥^{1,2}, 刘琰^{1*}

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要: 雪宝顶矿床位于四川省的松潘甘孜造山带中, 以出产大颗粒含 W - Sn - Be - F - P 的矿物而闻名, 前人对该矿床已经开展了大量的研究, 但缺乏对粗粒矿物的主次痕量元素研究。本次研究采用 X 射线荧光光谱(XRF)、电子探针(EMPA)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术对矿床中各矿物的主次痕量元素进行测试分析。结果显示, 雪宝顶矿床中的绿柱石、白钨矿、锡石、白云母、萤石、磷灰石、电气石, 除富含 W、Sn、Be、Na、K、Ca 等主要成矿元素外, 还富集 Li、Rb、Cs 等碱金属元素和 F、B、P 等挥发份。其中, 雪宝顶绿柱石中富含 Li (3484 ~ 4243 μg/g)、Rb (39.3 ~ 71.1 μg/g)、Cs (2955 ~ 3526 μg/g); 白云母中 Li、Rb 和 Cs 元素含量分别高达 4243 μg/g、72.3 μg/g 和 3526 μg/g; 磷灰石中除主量元素 P 外, F (4.48% ~ 5.21%) 含量相对较高; 电气石中的 B 含量高达 30990 ~ 32880 μg/g。雪宝顶矿床中的花岗岩岩体 W、Sn、Be、Li、Rb、Cs、F、B、P 等元素相对富集, 但 CaO 含量 (0.46% ~ 0.82%) 相对较低。其中 Li、F、B、P 等元素对成矿元素在成矿流体内的富集起到了极大的促进作用。矿区内大理岩是一种富 Ca 的方解石大理岩, 为成矿提供了大量的 Ca 元素, 有利于粗粒矿物的大规模沉淀。因此, 粗粒矿物中的 W、Sn、Be、Li、Rb、Cs、F、B、P 等元素主要来源于原始岩浆流体, 大理岩地层为粗粒矿物提供了大量的 Ca 元素。

关键词: 雪宝顶; W - Sn - Be 矿床; X 射线荧光光谱法; 电感耦合等离子质谱法; 电子探针; 化学组成; 矿床成因

要点:

(1) 通过 XRF、EMPA 和 ICP - MS 测试研究粗粒矿物的主次痕量元素富集特征。

(2) 除 Ca 元素外, 粗粒矿物主次痕量元素主要来源于区内岩体, Ca 由大理岩地层提供。

(3) 揭示了雪宝顶矿床中粗粒矿物的成因机制。

中图分类号: O657.31; O657.63

文献标识码: A

20 世纪 90 年代, 在四川省虎牙镇西北 14.5 公里的雪宝顶矿床中发现了大量的绿柱石、白钨矿、锡石、磷灰石、萤石、白云母等粗粒晶体^[1-7]。该矿床位于盘口和浦口岭两个花岗岩岩体之间, 其中的粗粒晶体得到了矿物学家、经济地质学家和晶体收藏家的广泛关注^[8-15] (图 1)。在全世界大多数矽卡岩型和云英岩型 W - Sn 矿床中, 白钨矿和锡石通常以小晶体或细晶体形式出现^[16-28]。Be 元素则以绿

柱石、祖母绿或其他伴生矿物的形式出现在热液矿床或伟晶岩矿床中^[29-30]。W、Sn 和 Be 元素同时矿化的情况并不常见^[27-30]。不同于其他类型的矿床, 雪宝顶矿床是一个典型的热液矿床, 该矿床中并没有发生矽卡岩化、云英岩化等强烈的蚀变作用。其中同时发育有 W - Sn - Be 矿化, 且白钨矿、锡石、绿柱石等晶体皆以粗晶形式出现 (最大可达 20cm)。

前人对雪宝顶矿床的地质特征^[2-4]、粗粒矿物

收稿日期: 2021 - 01 - 10; 修回日期: 2021 - 03 - 07; 接受日期: 2021 - 03 - 16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41922014, 41772044); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190060, DD20190629)

第一作者: 朱鑫祥, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事稀有金属矿床研究。E-mail: 2120180006@cugb.edu.cn。

通信作者: 刘琰, 博士, 研究员, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 主要从事碳酸岩型稀土矿床研究。E-mail: ly@cags.ac.cn。

成矿机制^[5-9]、成矿流体演化^[10-13]、成矿花岗岩地球化学特征^[6-7,9,15]和成矿时代^[9,12,14]进行了讨论,对粗粒矿物的研究仅限于白云母、锡石和白钨矿中各同位素的定年^[9,12,14]、板状绿柱石的成因及其流体包裹体特征^[8,10-12],以及通过电气石的主量元素变化对雪宝顶矿床的成矿热液演化进行反演^[13],但对矿脉中其他单矿物的主次痕量元素组成还未开展深入研究。

近年来各类分析测试技术不断发展,愈发贴近地质学研究需要,为解决地质学相关重大科学问题提供了有利支撑^[31-34]。本文采用 X 射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和电子探针(EMPA)技术分析了雪宝顶矿床中各粗粒矿物的主次痕量元素含量,研究雪宝顶矿脉中元素的富集特征,并与前人研究的该矿区中花岗岩岩体和大理岩地层的地球化学特征^[2-7,9,15]进行综合分析,进而研究粗粒矿物的成因机制。

1 地质背景

雪宝顶钨锡铍矿床位于中国西南部的松潘—甘孜造山带,摩天岭东西向复杂构造带磨子坪—上纳米复式向斜核部的次级构造——紫柏杉穹隆构造中。区内主要出露上三叠统侏倭组板岩、片岩及大理岩,是雪宝顶钨锡铍矿体的主要围岩之一。花岗岩岩群明显受控于穹隆构造的核部,并侵入到三叠系地层中,其中的单个岩体规模较小(最大的盘口岩体东西宽 550m,南北长约 600m),但分支颇多^[2,6-7]。前人研究表明^[3-5,8]体与矿脉间具有密切的成因关联,矿脉主要发育在盘口、浦口岭花岗岩岩体与其周围的大理岩之间(图 1)。

矿脉包括以石英为主的核部,以及以粗粒绿柱石、锡石、白钨矿、长石、钠长石、白云母、萤石和磷灰石为主的边部。根据矿脉的空间分布、围岩特征和其中的矿物共生组合可将矿脉大致分为三种类型:(I)主要矿物为云母和绿柱石,围岩为花岗岩;(II)主要矿物为云母、绿柱石和方解石,围岩从花岗岩向大理岩过渡;(III)主要矿物为云母、绿柱石、方解石、白钨矿、锡石、萤石、磷灰石、针状电气石和少量石英,围岩为大理岩。其中第(III)部分是雪宝顶矿床中的主要成矿类型^[2,6-7]。

2 实验部分

2.1 样品及基本特征

本文所测试的样品均来自四川雪宝顶 W-Sn

-Be 矿床。其中,绿柱石样品 6 个(样品编号为 Beryl-11、Beryl-12、Beryl-13、Beryl-14、Beryl-15、Beryl-16),呈无色至浅蓝色,晶体透明,晶体形态除常见的短柱状外,还有独特的厚板状;白钨矿样品 3 个(样品编号为 Scheelite-6、Scheelite-8、Scheelite-9),呈无色、浅黄色、棕黄色、橘黄色等,半透明,晶体结构常呈近八面体的四方双锥或厚板状;磷灰石样品 7 个(样品编号为 Apatite-1、Apatite-2、Apatite-3、Apatite-4、Apatite-5、Apatite-6、Apatite-7),为无色或浅粉色,半透明,其形貌与厚板状的绿柱石相似;锡石从棕黑色至黑色,不透明,发育膝状双晶;萤石通常为浅绿色和无色,常见立方体或八面体;白云母呈簇状生长于围岩之上,其他矿物大多生长于白云母集合体之上;电气石呈针状,广泛分布于矿脉中,在石英、白钨矿、绿柱石和钠长石中都有电气石包裹体的发育。

2.2 分析测试仪器和测试条件

2.2.1 X 射线荧光光谱分析

雪宝顶矿床中绿柱石、白钨矿、锡石、白云母、萤石和磷灰石晶体样品的主量元素分析测试在国家地质实验测试中心利用 X 射线荧光光谱(XRF,型号 W4400,日本日立公司)完成。该仪器重现性好、测量速度快、灵敏度高,能分析⁵B~⁹²U 之间所有元素。主量元素检测方法依据国家标准 GB/T 14506.28—2010。本实验采取的分析步骤为:称取 0.7g 矿物粉末样品、5.3g 四硼酸锂、0.4g 氟化锂、0.3g 硝酸铵于 25mL 瓷坩锅中混合。将混合的粉末转移到铂金坩锅中,加入 1mL 溴化锂溶液至坩锅中,之后将样品干燥。在自动焰熔机内,样品慢慢熔化,最后在凉玻璃中利用 XRF 分析各矿物中的主量元素,分析精度为 2%。

2.2.2 电子探针分析

电气石晶体的主量元素分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所利用电子探针(EMPA,型号 JXA-8230,日本电子公司)和配套的设备采集完成。实验在 15kV 的操作环境下进行,电流为 20mA,波长为 5 μ m。分析精度为 0.01%。

2.2.3 电感耦合等离子体质谱分析

绿柱石、白钨矿、锡石、白云母、萤石、磷灰石和电气石样品的微量元素和稀有元素分析测试在国家地质实验测试中心利用 X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司)进行测定。本实验采取的分析步骤为:50mg 的矿物粉末溶解在 1mL 纯净的氢氟酸和 0.5mL 硝酸中,并在 15mL 聚

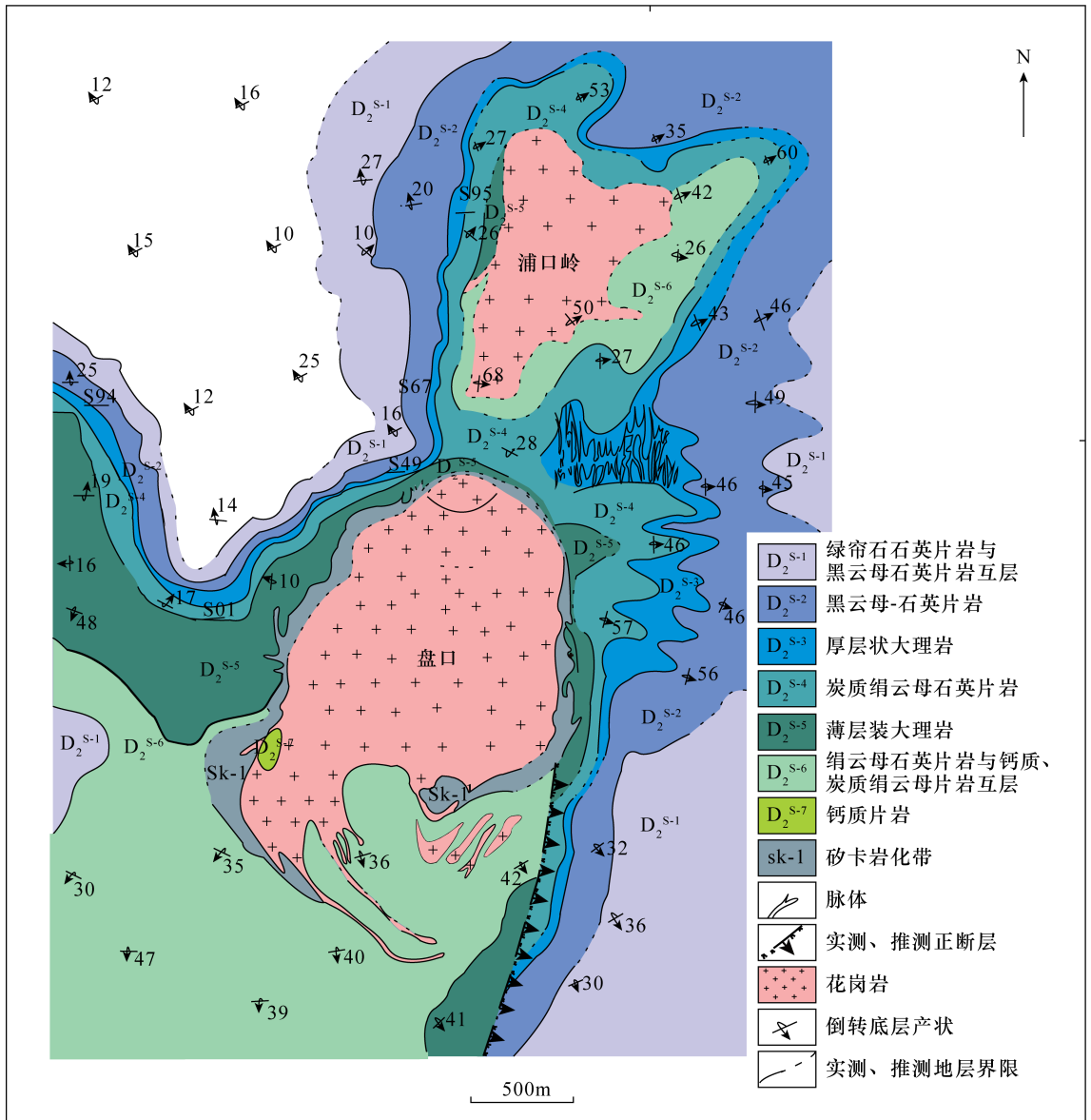


图1 盘口、浦口岭花岗岩及上三叠统大理岩地层中的钨锡铍矿化脉简图(据文献[8])

Fig. 1 Simplified regional geological map of the Pankou and Pukouling granites, with W - Sn - Be mineralization veins in surrounding upper Triassic marble (Modified after Reference [8])

四氟乙烯螺旋盖胶囊和 190℃ 环境中放置一天,干燥,与 0.5mL 硝酸混合均匀,再次干燥,确保完全混合均匀。之后,样品与 5mL 硝酸混合均匀,密封在 130℃ 烤炉中 3h。冷却下来后,将溶液转移到塑料瓶中,在分析之前稀释至 50mL。分析精度为 5%。

3 结果与讨论

在雪宝顶矿床中, Be、Sn、W 元素主要以绿柱石、锡石和白钨矿的形式发育于矿脉中。在矿脉中还发育有萤石、白云母、磷灰石和电气石等粗粒晶体。本文根据样品采集和测试的情况,对雪宝顶矿

床中出现的各粗粒矿物的主量、微量成分进行详细描述和系统讨论。

3.1 粗粒矿物样品主次微量元素分析结果

绿柱石晶体的 XRF 和 ICP - MS 分析结果列于表 1。结果显示,主量元素的变化范围为: SiO₂ 63.2% ~ 63.7%, Al₂O₃ 17.6% ~ 17.9%, Na₂O 1.07% ~ 1.38%, Fe₂O₃ 0.96% ~ 1.02%。同时, ICP - MS 分析结果显示,绿柱石中的 Be 元素含量可达 44363 ~ 47656 μg/g。绿柱石的微量元素特征为:高 Li (3484 ~ 4243 μg/g)、Rb (39.2 ~ 71.1 μg/g)、Cs (2955 ~ 3526 μg/g),而 Mg、Fe、V、Cr、Mn、

Ni、Sc 元素含量相对较低。前人研究表明^[5,9],在绿柱石中,Be²⁺ 主要被 Li⁺ 等阳离子取代,而 Al³⁺ 则容易被 Fe²⁺、Fe³⁺、Mg²⁺ 等取代;Li⁺ 与 Be²⁺ 的类质同象替代时会导致电价的不平衡,需要 Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺ 等一价阳离子进入六方环结构通道内以保持电价的平衡。因此,雪宝顶矿床的绿柱石晶体中,Be²⁺ 被 Li⁺ 大量地替换。

表1 板状绿柱石中主次痕量元素分析测定结果

Table 1 Analytical results of major and trace elements in tabular beryl

主量元素	各样品元素含量(%)					
	Beryl-11	Beryl-12	Beryl-13	Beryl-14	Beryl-15	Beryl-16
SiO ₂	63.3	63.2	63.5	63.7	63.4	63.4
TiO ₂	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	17.8	17.6	17.9	17.9	17.8	17.8
Fe ₂ O ₃	1.00	0.97	0.98	0.96	1.02	1.02
MnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.08	0.10	0.05	0.06	0.08	0.08
CaO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Na ₂ O	1.26	1.09	1.07	1.20	1.27	1.38
K ₂ O	0.04	0.08	0.05	0.06	0.09	0.06
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
LOI	2.26	1.96	2.14	2.22	2.22	2.24
总含量	85.8	85.1	85.7	86.2	85.9	86.0

微量元素	各样品元素含量(μg/g)					
	Beryl-11	Beryl-12	Beryl-13	Beryl-14	Beryl-15	Beryl-16
Li	4135	3772	3484	4187	4243	3734
Be	45983	47656	47322	47144	46871	44363
Sc	0.96	2.20	2.68	2.52	2.48	1.84
V	6.93	8.70	7.11	12.4	12.6	8.23
Cr	695	784	573	790	784	739
Co	5.01	6.31	4.70	5.97	6.25	5.66
Ni	21.6	20.4	15.5	19.4	25.7	15.6
Cu	5.80	4.50	4.01	4.08	9.04	9.73
Zn	43.0	23.4	43.9	45.1	52.1	43.7
Ga	15.5	6.77	11.4	18.1	24.2	17.2
Rb	49.3	39.2	52.0	54.7	71.1	51.2
Sr	0.25	0.71	0.43	0.30	0.41	0.27
Y	1.27	1.29	1.29	1.26	1.28	1.26
Nb	0.11	0.13	0.17	0.13	0.19	0.10
Cs	2955	3023	3094	3412	3526	3072
Ba	0.36	0.21	0.65	0.31	0.50	0.16
Ta	0.07	0.13	1.93	0.05	0.15	0.05
Tl	0.33	0.25	0.31	0.36	0.48	0.35
Pb	0.61	0.22	0.15	0.07	0.63	0.10
Bi	0.09	0.02	0.01	0.01	0.07	0.17
Th	0.03	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00
U	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00

锡石的成分数据表明,雪宝顶矿床中的锡石相对纯净,仅含有少量稀土元素(REE)、过渡金属元素、高场强元素和大离子亲石元素。锡石的微量元素中,ΣREE(275~920μg/g)、Zr(77~255μg/g)、Hf(11.1~31.1μg/g)、Nb(7.1~16.0μg/g)、Ta(0.68~5.79μg/g)、Fe(188~671μg/g)和Ti(50.0~362μg/g)元素的富集程度相对较高。

表2中的测试结果表明,雪宝顶矿床中的白钨矿除主量元素Ca(13.4%~13.6%)、W(61.4%~63.1%)外,仅含有少量的Al、K、Mg、Na、Fe(0.03%~0.04%)、Na(0.03%~0.04%)和Si(0.36%~0.45%)。雪宝顶白钨矿中含较高的REE、ΣREE+Y(795~1076μg/g)。这些稀土元素大多能与白钨矿中的Ca²⁺发生替换^[10-12,14]。

萤石的化学成分为CaF₂,因而其中富含Ca和F元素。雪宝顶矿床中的萤石相对纯净,除Ca和F元素外,仅含有少量REE(3.63~15.2μg/g)、过渡金属元素、高场强元素和大离子亲石元素。

化学成分分析表明,雪宝顶白云母中Li、Rb和Cs元素含量相对较高(分别高达4243μg/g、72.3μg/g和3526μg/g)是一种富Li的白云母。

雪宝顶的磷灰石是一种含F(4.48%~5.21%)和CaO(55.3%~55.8%)的氟磷灰石(表3)。磷灰石成分相对纯净,TiO₂、FeO、Cr₂O₃、Na₂O、K₂O、SiO₂、Al₂O₃、MgO、MnO和NiO的含量都小于0.03%。磷灰石样品的微量元素数据中,除Sr元素(627~2468μg/g)外,其他微量元素含量均较低。

电气石主要由Al₂O₃(35.9%~38.4%)、SiO₂(43.3%~44.5%)、FeO(9.68%~10.7%)和MgO(4.28%~5.62%)组成。微量元素中,Li(802~1114μg/g)、Ti(3122~4388μg/g)、Mn(154~2219μg/g)和B(30990~32880μg/g)含量相对较高。

3.2 粗粒矿物样品的地球化学特征

在雪宝顶矿床中,白云母是最普遍的矿物之一,白云母几乎可以分布于矿脉的各个部分。白云母通常以晶簇形式生长于矿物晶体与脉壁之间。在以花岗岩为围岩的矿脉中,白云母晶体呈粒径约为0.5~1cm的片状集合体,结构较为疏松;在以大理岩为围岩的矿脉中,白云母集合体结构非常致密,垂直于脉壁生长,并形成厚度约1cm的白云母层。微量元素测试结果显示,雪宝顶矿床中的白云母普遍还有较高的Li、Rb、Cs等碱金属元素,是一种富Li的白云母。雪宝顶矿床中的绿柱石呈现独特的厚板状,

表2 白钨矿中主次痕量元素分析测定结果

Table 2 Analytical results of major and trace elements in scheelite

主量元素	各样品元素含量 (%)		
	Scheelite-6	Scheelite-8	Scheelite-9
Ca	13.6	13.4	13.5
Al	<0.03	<0.03	0.03
TFe	0.03	0.03	0.04
K	<0.05	<0.05	<0.05
Mg	<0.01	<0.01	0.01
Na	0.04	0.03	0.04
W	61.4	62.7	63.1
Si	0.41	0.45	0.36
总含量	75.5	76.6	77.1
微量元素	各样品元素含量 (μg/g)		
	Scheelite-6	Scheelite-8	Scheelite-9
Mn	29.1	18.6	18.6
P	<50	<50	<50
V	<5	<5	<5
Li	0.69	0.85	1.12
Be	0.06	0.04	0.18
Sc	0.62	0.65	0.71
Ti	2.35	1.72	1.83
Cr	16.9	<1	5.6
Co	0.88	0.92	0.97
Ni	14.2	1.9	3.9
Cu	3.33	1.36	2.38
Zn	42.7	7.2	8.6
Rb	0.83	0.54	0.67
Sr	394	150	537
Mo	0.41	0.36	0.18
Ag	0.05	0.21	0.04
In	0.03	0.03	0.02
Cs	0.02	0.01	0.01
Ba	1.94	41.63	47.79
Tl	0.01	0.00	0.00
Pb	14.4	11.4	9.0
Bi	0.88	0.96	1.48
Th	0.39	0.28	0.19
U	0.88	0.34	0.06
Zr	16.1	7.1	12.1
Nb	0.12	0.06	0.07
Hf	0.75	0.33	1.36
Ta	0.07	0.04	0.17
Ga	3.71	2.42	9.54
La	7.54	52.4	44.8
Ce	30.4	171	111
Pr	7.0	28.8	17.6
Nd	43.3	128	71.1
Sm	38.4	39.4	28.9
Eu	6.90	8.16	4.34
Gd	68.2	40.6	31.7
Tb	18.7	8.00	7.74
Dy	115	47.0	47.8
Ho	17.6	8.31	7.75
Er	42.7	21.1	22.2
Tm	4.86	2.66	3.21
Yb	23.6	13.0	18.6
Lu	2.55	1.47	2.04
Y	649	225	379
ΣREE	427	570	419
ΣREE+Y	1076	795	798

表3 磷灰石中主次痕量元素分析测定结果

Table 3 Analytical results of major and trace elements in apatite

主量元素	各样品元素含量 (%)						
	Apatite-1	Apatite-2	Apatite-3	Apatite-4	Apatite-5	Apatite-6	Apatite-7
FeO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	41.6	41.8	41.9	41.6	42.5	42.0	41.6
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	55.3	55.4	55.6	55.5	55.7	55.4	55.8
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
NiO	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
F	5.21	4.85	4.66	4.90	5.01	4.48	4.62
总含量	99.9	100.0	100.2	99.8	101.1	100.1	100.0
微量元素	各样品元素含量 (μg/g)						
	Apatite-1	Apatite-2	Apatite-3	Apatite-4	Apatite-5	Apatite-6	Apatite-7
Li	11.1	8.10	15.8	13.7	21.4	24.0	7.48
Cr	8.59	44.9	3.50	3.80	5.97	4.84	2.37
Co	2.48	3.09	2.63	2.72	2.81	2.64	2.44
Ni	18.1	36.0	16.1	16.4	20.5	19.2	15.7
Cu	6.01	4.08	4.50	3.36	3.37	3.06	2.32
Zn	4.16	1.90	1.38	1.42	2.06	1.02	0.58
Ga	5.80	5.82	6.36	5.25	19.3	6.75	7.94
Rb	2.89	2.75	2.69	6.92	12.7	6.94	1.25
Sr	756	1009	627	1994	1915	2237	2468
Mo	0.20	0.71	0.20	0.16	0.19	0.09	0.12
Cs	0.60	0.58	0.54	1.33	3.65	1.28	0.29
Ba	2.87	3.30	2.39	4.28	10.75	2.23	3.88
Pb	4.86	7.28	8.65	3.89	5.60	3.56	4.01
Bi	0.07	0.17	0.47	0.07	0.06	0.04	0.17
Th	8.23	1.46	4.04	3.01	31.05	4.55	5.64
U	0.33	0.53	0.53	0.42	1.36	0.21	0.72
Nb	0.21	3.88	0.44	0.54	1.24	0.30	0.15
Ta	0.08	0.75	0.13	0.07	0.21	0.07	0.07
Zr	0.61	0.69	0.35	1.15	1.57	0.41	0.43
Hf	0.33	0.29	0.36	0.24	0.54	0.21	0.25
V	0.38	0.56	0.30	0.68	1.08	0.36	0.31
La	129	93.7	153	85.8	910	137	252
Ce	294	246	334	232	1263	328	472
Pr	34.9	30.9	39.8	29.1	116	40.0	52.0
Nd	147	132	172	127	388	172	213
Sm	49.4	43.0	56.4	39.8	90.2	43.3	56.3
Eu	8.10	7.48	6.45	7.81	16.3	9.05	10.1
Gd	58.3	51.7	66.8	44.3	99.1	44.6	60.7
Tb	9.60	9.00	11.6	7.27	17.1	6.74	9.34
Dy	51.3	48.4	62.3	37.7	84.5	33.8	46.8
Ho	8.27	7.64	10.1	6.04	12.4	5.32	7.30
Er	22.2	19.5	27.4	15.2	29.5	13.7	18.3
Tm	2.87	2.31	3.50	1.87	3.05	1.69	2.11
Yb	17.7	13.7	21.1	11.3	16.5	10.4	12.1
Lu	2.29	1.71	2.68	1.49	1.93	1.32	1.55
Sc	1.27	1.39	1.30	1.46	1.42	1.41	1.30
Y	442	426	526	323	505	272	335

其微量元素分析结果显示,晶体中 Li、Na、Rb、Cs 元素含量较高,是一种富含 Na、Li、Cs 等碱金属元素的绿柱石^[6-8,11-13]。磷灰石和电气石的微量元素分析结果显示,该矿床中的这两种矿物分别富 F、B 元素。同时,绿柱石、白钨矿、锡石、白云母、萤石、磷灰石和电气石的主量元素分析结果显示,矿脉中富含 W、Sn、Be、Ca、Na、K、F、P、B 等元素。

雪宝顶矿床为典型的热液型矿床,各矿物的大规模沉淀主要发生在岩浆后热液阶段。本文所测试的粗粒矿物晶体样品均采自矿脉中,因此,成矿热液除富含 W、Sn、Be 元素外,还富含 Li、Na、K、Rb、Cs 等碱金属元素和 F、B、P 等挥发份。

3.3 粗粒矿物成因

前人研究中^[5],雪宝顶矿床中盘口和浦口岭花岗岩的全岩主次痕量元素测试显示:盘口和浦口岭花岗岩岩体富集 W (2.06 ~ 10.4 μg/g)、Sn (52 ~ 177 μg/g)、Be (236 ~ 457 μg/g)、Li (101 ~ 317 μg/g)、Rb (289 ~ 627 μg/g)、Cs (66 ~ 120 μg/g)、B (65.3 ~ 114 μg/g) 和 F (0.07% ~ 0.27%) 元素,而 CaO 含量 (0.46% ~ 0.82%) 较低。矿区中的大理岩是一种方解石大理岩,其中含有大量的 Ca 元素。但与区内花岗岩相比,白色大理岩中的 Be (0.05 ~ 0.24 μg/g)、W (0.11 ~ 0.92 μg/g)、Sn (0.23 ~ 0.30 μg/g)、Li (1.67 ~ 8.24 μg/g)、Cs (0.06 ~ 0.18 μg/g) 和 Rb (0.21 ~ 0.68 μg/g) 含量相对较低^[5-7]。

盘口和浦口岭花岗岩岩体的化学成分与朱金初等(2002)^[35]提到的富锂氟花岗岩相似,该类型花岗岩以过铝质,富含 F、B、P 等挥发份,以及富含 Li、Na、Rb、Cs、等碱金属元素和 Be、Sn、W 等亲石为主要特征,是一种高度演化的花岗岩^[6-7,9-10,35-40]。朱金初等提出:分离结晶作用是产生高演化花岗岩岩浆的主要机制,熔体中 F、B、P 等挥发份的大量存在,大大降低了岩浆的固相线温度,延长了熔体的结晶时间,使分离结晶作用能充分进行,进而导致了 W、Sn、Be 等元素在残余熔浆中的逐步富集^[35]。同时,W、Sn、Be、Li、Rb、Cs 等元素的离子半径与盘口、浦口岭花岗岩岩体的主要造岩矿物(石英、白云母和钠长石等)中各离子的离子半径相差较大。因此,W、Sn、Be、Li、Rb、Cs 等元素大量进入热液系统之中,并以化合物(SnF₂等)形式随热液进行迁移至岩体的顶部和边缘部分^[41]。

直至岩浆演化晚期,花岗岩岩浆冷却,岩浆体体积缩小,大理岩中出现了大量的张性裂隙,流体沿裂隙进入大理岩中,并与大理岩进行反应。同时,温压等

条件的变化导致了含矿络合物的大量分解,而大理岩在此时提供了大量的 Ca²⁺,从而导致粗粒矿物在大理岩为围岩的矿脉部分大量沉淀。

4 结论

本文采用 XRF、ICP-MS 和 EMPA 对雪宝顶矿床中的绿柱石、锡石、白钨矿、萤石、白云母、磷灰石和电气石晶体进行了测试分析。分析结果表明:这些矿物富集 W、Sn、Be、Ca、Li、Rb、Cs、F、B、P 等元素。矿床周围盘口和浦口岭花岗岩岩体的元素富集特征与矿脉中的粗粒矿物相近,但 Ca 含量偏低。盘口和浦口岭花岗岩岩体中的 Li、Rb、Cs、F、B、P 等元素大大降低了固相线温度,促进了 W、Sn、Be 元素在热液中大量富集。矿区内侏倭组地层包含大量的大理岩及钙质片岩等含 Ca 地层,在岩浆后期温压条件的改变和 Ca²⁺ 的加入使成矿元素在大理岩裂隙中大量沉淀。

粗粒矿物中的主次痕量元素含量特征表明,该类矿物中的 W、Sn、Be、Li、Rb、Cs、F、B、P 主要来自原始岩浆流体,而地层为粗粒矿物提供了大量的 Ca 物质来源。Li、F、B、P 对于促进成矿元素在流体中富集以及岩浆流体与地层的交代作用,是矿床中粗粒矿物形成的关键。

致谢: 美国科罗拉多大学 Markus B. Raschke 教授在本文撰写过程中提供了建议和帮助,在此表示衷心的感谢!

5 参考文献

- [1] White J S, Richards R P. Chinese beryl crystals mimic twinning [J]. *Rocks & Minerals*, 1999, 74 (5): 318-320.
- [2] 李建康,刘善宝,王登红,等. 川西北雪宝顶钨锡铍矿床的成矿年代及其构造示踪意义[J]. *矿床地质*, 2007, 26(5): 557-562.
Li J K, Liu S B, Wang D H, et al. Metallogenic age of Xuebaoding W-Sn-Be deposit in northwest Sichuan and its tectonic tracing significance [J]. *Deposit Geology*, 2007, 26(5): 557-562.
- [3] 颜丹平,李书兵,曹文涛,等. 龙门山多层分层拆离地壳结构:新构造变形与深部构造证据[J]. *地学前缘*, 2010, 17(5): 106-116.
Yan D P, Li S B, Cao W T, et al. Crustal structure of multi-layered delamination in Longmen Mountain;

- Evidence for neotectonic deformation and deep structure [J]. *Geoscience Frontiers*, 2010, 17(5): 106 – 116.
- [4] 刘鹤, 颜丹平, 魏国庆. 扬子板块西北缘碧口地块变形变质作用序列——松潘—甘孜造山带伸展垮塌事件的意义[J]. *地质学报*, 2008, 82(4): 464 – 474, 578 – 579.
- Liu H, Yan D P, Wei G Q. Deformation and metamorphism sequence of Bikou Block on the northwest margin of Yangtze Plate: Significance of extension and collapse of Songpan Garzi orogenic belt [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(4): 464 – 474, 578 – 579.
- [5] Liu Y, Deng D, Shi G H, et al. Genesis of the Xuebaoding W – Sn – Be crystal deposits in southwest China: Evidence from fluid inclusions, stable isotopes and ore elements[J]. *Resource Geology*, 2012, 62: 159 – 173.
- [6] 刘琰. 四川雪宝顶 W – Sn – Be 矿床矿物学特征和形成机制[J]. *岩石矿物学杂志*, 2017, 36(4): 549 – 563.
- Liu Y. Mineralogical characteristics and formation mechanism of Xuebaoding W – Sn – Be deposit in Sichuan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2017, 36(4): 549 – 563.
- [7] 刘琰. 川西北雪宝顶 W – Sn – Be 矿床矿物学特征和形成机制[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- Liu Y. Mineralogical characteristics and formation mechanism of Xuebaoding W – Sn – Be deposit in northwest Sichuan [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2010.
- [8] 周开灿, 亓利剑, 向长金, 等. 四川平武绿柱石宝石成矿地质特征[J]. *矿物岩石*, 2002(4): 1 – 7.
- Zhou K C, Qi L J, Xiang C J, et al. Geological characteristics of beryl gem mineralization in Pingwu, Sichuan[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2002(4): 1 – 7.
- [9] Liu Y, Deng J, Zhang G, et al. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of Xuebaoding granite in the Songpan—Garzê orogenic belt, southwest China, and its geological significance[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84(2): 345 – 357.
- [10] 刘琰, 邓军, 孙岱生, 等. 四川虎牙雪宝顶 W – Sn – Be 矿床矿物学标型特征及流体对矿物形态的影响[J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 2007(1): 75 – 81.
- Liu Y, Deng J, Sun D S, et al. Mineralogical typomorphic characteristics of Xuebaoding W – Sn – Be deposit in Huya, Sichuan Province and the influence of fluid on mineral morphology[J]. *Geosciences—Journal of China University of Geosciences*, 2007(1): 75 – 81.
- [11] 吴大伟, 李葆华, 杜晓飞, 等. 四川雪宝顶钨锡铍矿床流体包裹体研究及其意义[J]. *矿床地质*, 2015, 34(4): 745 – 756.
- Wu D W, Li B H, Du X F, et al. Study on fluid inclusions in Xuebaoding W – Sn – Be deposit in Sichuan Province and its significance[J]. *Deposit Geology*, 2015, 34(4): 745 – 756.
- [12] 曹志敏, 任建国, 李佑国, 等. 雪宝顶绿柱石 – 白钨矿脉状矿床富挥发份成矿流体特征及其示踪与测年[J]. *中国科学(地球科学)*, 2002(1): 64 – 72.
- Cao Z M, Ren J G, Li Y G, et al. Characteristics of volatile rich ore – forming fluid in Xuebaoding beryl scheelite vein deposit and its tracing and dating[J]. *Chinese Science (Earth Sciences)*, 2002(1): 64 – 72.
- [13] Zhu X, Raschke M B, Liu Y, Tourmaline as a recorder of ore – forming processes in the Xuebaoding W – Sn – Be deposit, Sichuan Province, China: Evidence from the chemical composition of tourmaline[J]. *Minerals*, 2020, 10(5): 438.
- [14] Yan L, Jun D, Li C F, et al. REE composition in scheelite and scheelite Sm – Nd dating for the Xuebaoding W – Sn – Be deposit in Sichuan[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(18): 2543 – 2550.
- [15] 曹志敏, 郑建斌, 安伟, 等. 雪宝顶碱性花岗岩岩石地球化学与成矿控制[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2004(5): 874 – 880.
- Cao Z M, Zheng J B, An W, et al. Petrochemistry and metallogenic control of Xuebaoding alkaline granite[J]. *Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition)*, 2004(5): 874 – 880.
- [16] 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 等. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3730 – 3745.
- Jiang S Y, Zhao K D, Jiang H, et al. Research progress on temporal and spatial distribution, geological characteristics and metallogenic mechanism of tungsten – tin deposits in China[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3730 – 3745.
- [17] Jiang S Y, Yu J M, Lu J J. Trace and rare – earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: Implication for magmatic – hydrothermal fluid evolution and ore genesis [J]. *Chemical Geology*, 2004, 209(3 – 4): 193 – 213.
- [18] 岑炬标, 刘战庆, 刘善宝, 等. 江西崇义淘锡坑钨锡矿床基性岩脉的岩石地球化学特征及意义[J]. *桂林理*

- 工大学学报,2019,39(4):793-805.
- Cen J B, Liu Z Q, Liu S B, et al. Geochemical characteristics and significance of basic dikes in Taotikeng tungsten tin ore district, Chongyi, Jiangxi Province[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2019,39(4):793-805.
- [19] 曾钦旺,彭陆军,田威武,等. 湖南大义山岩体白沙子岭矿区钨锡矿深部找矿探索[J]. 中国地质,2016,43(5):1625-1636.
- Zeng Q W, Peng L J, Tian W W, et al. Exploration of deep tungsten tin deposit in Baishailing mining area of Dayishan rock mass, Hunan Province [J]. Geology of China,2016,43(5):1625-1636.
- [20] 梅玉萍,杨红梅,段瑞春,等. 广东阳春锡山钨锡矿床成岩成矿年代学研究[J]. 地质学报,2012,86(9):180-186.
- Mei Y P, Yang H M, Duan R C, et al. Geochronology of the Xishan tungsten-tin deposit in Yangchun, Guangdong[J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(9):180-186.
- [21] 张如放,张海涛,张海波,等. 广西富贺钟地区钨锡多金属矿成矿地质条件及找矿方向[J]. 矿产与地质,2016,30(4):531-536.
- Zhang R F, Zhang H T, Zhang H B, et al. Metallogenic geological conditions and prospecting direction of tungsten-tin polymetallic deposits in Fuhezong Area, Guangxi[J]. Mineral Resources and Geology, 2016, 30(4):531-536.
- [22] 刘建楠,丰成友,肖克炎,等. 东昆仑成矿带成矿特征与资源潜力分析[J]. 地质学报,2016,90(7):1364-1376.
- Liu J N, Feng C Y, Xiao K Y, et al. Analysis on metallogenic characteristics and resource potential of East Kunlun metallogenic belt [J]. Acta Geologica Sinica,2016,90(7):1364-1376.
- [23] Duan Z P, Jiang S Y, Su H M, et al. Tourmaline as a recorder of contrasting boron source and potential tin mineralization in the Mopanshan Pluton from Inner Mongolia, northeastern China [J]. Lithos, 2020, 354:105284.
- [24] 袁顺达,赵盼捞,刘敏. 与花岗岩有关锡矿成岩成矿作用研究若干问题讨论[J]. 矿床地质,2020,39(4):607-618.
- Yuan S D, Zhao P L, Liu M. Discussion on some problems of tin ore diagenesis and mineralization related to granite[J]. Deposit Geology,2020,39(4):607-618.
- [25] 李星强,艾薛龙. 江西于都安前滩钨矿地质特征及成因探讨[J]. 世界有色金属,2020(20):78-80.
- Li X Q, Ai X L. Geological characteristics and genesis of Qiantan tungsten deposit in Yudu' An, Jiangxi Province [J]. World Nonferrous Metals,2020(20):78-80.
- [26] 王璐璐,倪培,戴宝章,等. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床含矿云英岩脉的流体包裹体研究[J]. 南京大学学报(自然科学版),2020,56(5):653-665.
- Wang L L, Ni P, Dai B Z, et al. Study on fluid inclusions of ore bearing greisen veins in Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic deposit, Hunan Province [J]. Journal of Nanjing University (Natural Science),2020,56(5):653-665.
- [27] 王忠强,李超,江小均,等. 滇西北休瓦促钨矿床白钨矿原位微量 Sr 同位素特征及其对成矿作用的指示[J]. 岩矿测试,2020,39(5):762-776.
- Wang Z Q, Li C, Jiang X J, et al. *In situ* trace and Sr isotopic characteristics of scheelite in Xiuwacu molybdenum tungsten deposit in northwest Yunnan and their implications for mineralization [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(5):762-776.
- [28] Carr P A, Zink S, Bennett V C, et al. A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia [J]. Chemical Geology,2020,539:119539.
- [29] Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, et al. Emerald deposits and occurrences: A review [J]. Ore Geology Reviews,2008,34(1-2):87-112.
- [30] Alexandre P. Mineral chemistry and geochronology of the Rajasthan emerald deposits, NW India[J]. The Canadian Mineralogist,2020,58(3):1-12.
- [31] 李延超,梁静,李来平,等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定钨锡矿中6种元素[J]. 中国钨业,2019,34(4):70-74.
- Li Y C, Liang J, Li L P, et al. Simultaneous determination of six elements in tungsten-tin ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. China Tungsten Industry,2019,34(4):70-74.
- [32] 赵晨辉,王成辉,赵如意,等. 广东大宝山铜矿英安斑岩的同位素组成与蚀变特征及其找矿意义[J]. 岩矿测试,2020,39(6):908-920.
- Zhao C H, Wang C H, Zhao R Y, et al. Isotopic composition, alteration characteristics and prospecting significance of dacite porphyry in Dabaoshan copper deposit, Guangdong Province [J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(6):908-920.

- [33] 张勇,潘家永,马东升. 赣西北大湖塘钨矿富锂-云母化岩锂元素富集机制及其对锂等稀有金属找矿的启示[J]. 地质学报, 2020, 94(11): 3321-3342.
Zhang Y, Pan J Y, Ma D S. Li enrichment mechanism of Li-rich mica rocks in Dahutang tungsten deposit, northwest Jiangxi Province and its implications for the prospecting of Li and other rare metals [J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(11): 3321-3342.
- [34] 王毅民, 邓赛文, 王祎亚, 等. X射线荧光光谱在矿石分析中的应用评介——总论[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 32-49.
Wang Y M, Deng S W, Wang Y Y, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in ore analysis—General [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 32-49.
- [35] 李福春, 朱金初, 漆亮, 等. 富氟花岗岩体系岩浆流体内稀土元素演化规律的实验研究[J]. 高校地质学报, 2002(1): 9-15.
Li F C, Zhu J C, Qi L, et al. Experimental study on REE evolution in magmatic fluid of fluorine rich granite system [J]. Geological Journal of China Universities, 2002(1): 9-15.
- [36] 朱金初, 饶冰, 熊小林, 等. 富锂氟含稀有矿化花岗岩质岩石的对比和成因思考[J]. 地球化学, 2002(2): 141-152.
Zhu J C, Rao B, Xiong X L, et al. Correlation and genesis of rare mineralized granites rich in lithium and fluorine [J]. Geochemistry, 2002(2): 141-152.
- [37] 李福春, 朱金初, 饶冰, 等. 富氟花岗岩中萤石岩浆成因的新证据[J]. 矿物学报, 2000(3): 224-227.
Li F C, Zhu J C, Rao B, et al. New evidence for the genesis of fluorite magma in fluorine rich granite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2000(3): 224-227.
- [38] 李福春, 朱金初, 张林松, 等. 富氟花岗岩质熔体形成和演化的实验研究[J]. 岩石学报, 2003(1): 125-130.
Li F C, Zhu J C, Zhang L S, et al. Experimental study on the formation and evolution of fluorine rich granitic melt [J]. Acta Petrologica Sinica, 2003(1): 125-130.
- [39] 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 锂氟花岗岩质岩石三端元组分的发现及其液态分离成因[J]. 地质与勘探, 1997(3): 11-20.
Wang L K, Wang H F, Huang Z L. Discovery of three terminal elements of Li-F granitic rocks and their origin of liquid separation [J]. Geology and Exploration, 1997(3): 11-20.
- [40] Linnen R L. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites [J]. Economic Geology, 1998, 93(7): 1013-1025.
- [41] Duc-Tin Q, Audétat A, Keppler H. Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700°C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(13): 3323-3335.

Chemical Composition of Minerals in Xuebaoding W-Sn-Be Deposit, Sichuan Province: Constraints on Ore Genesis

ZHU Xin-xiang^{1,2}, LIU Yan^{1*}

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Science, Beijing 100037, China;

2. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Major and trace elements of coarse-grained minerals were obtained by XRF, EMPA and ICP-MS.
- (2) Major and trace elements of coarse-grained minerals mainly came from the rock mass in the area, and Ca was provided by the marble strata.
- (3) The genetic mechanism of coarse-grained minerals in the Xuebaoding deposit was revealed.

ABSTRACT

BACKGROUND: The Xuebaoding deposit, located in the Songpan—Ganzi orogenic belt, Sichuan Province, is famous for coarse - grained W - Sn - Be - F - P - bearing minerals. Many studies have been carried out on this deposit, but there is a lack of research on major and trace elements of coarse - grained minerals.

OBJECTIVES: To obtain major and trace element composition of minerals and provide constraints on ore genesis of the Xuebaoding deposit.

METHODS: In this study, X - ray fluorescence spectrometry (XRF) and electron probe microanalysis (EMPA) were used to analyze the major elements of minerals in the deposit, and the trace elements were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - MS).

RESULTS: The results showed that beryl, scheelite, cassiterite, muscovite, fluorite, apatite and tourmaline in the Xuebaoding deposit were rich in major ore - forming elements (W, Sn, Be, Na, K, Ca) and alkali metal elements such as Li, Rb, Cs, and volatiles such as F, B, and P. Beryl in the Xuebaoding deposit was rich in Li (3484 - 4243 $\mu\text{g/g}$), Rb (39.3 - 71.1 $\mu\text{g/g}$) and Cs (2955 - 3526 $\mu\text{g/g}$). The content of Li, Rb and Cs in muscovite was as high as 4243 $\mu\text{g/g}$, 72.3 $\mu\text{g/g}$ and 3526 $\mu\text{g/g}$, respectively. The content of F in apatite and B in tourmaline were 4.48% - 5.21% and 30990 - 32880 $\mu\text{g/g}$, respectively. The granites in the Xuebaoding deposit were relatively rich in W, Sn, Be, Li, Rb, Cs, F, B, P, with relatively low CaO content (0.46% - 0.82%). Li, Rb, Cs, F, B, P were conducive to the enrichment of ore - forming elements in fluids. Marble in the mining area was calcite marble, which provided a large amount of Ca for mineralization and was conducive to the large - scale precipitation of coarse - grained minerals.

CONCLUSIONS: W, Sn, Be, Li, Rb, Cs, F, B and P in coarse - grained minerals are mainly derived from magmatic fluids, where the marble strata provide a large amount of Ca for coarse - grained minerals.

KEY WORDS: Xuebaoding; W - Sn - Be deposit; X - ray fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma - mass spectrometry; electron probe; chemical composition; ore genesis