

安徽省东源斑岩型钨矿床白钨矿原位微量元素特征及其指示意义*

聂利青^{1,2,3}, 周涛发^{1,2,3}, 汪方跃^{1,2,3}, 张达玉^{1,2,3}, 陈雪锋^{1,2,3},
肖庆玲^{1,2,3}, 李旋旋^{1,2,3}, 位欧详^{1,2,3}

(1 合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2 合肥工业大学矿床成因与勘查技术研究中心(ODEC), 安徽 合肥 230009; 3 安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心, 安徽 合肥 230009)

摘要 新兴的白钨矿面扫描技术对于解释矿物微量元素特征具有重要的指示意义。文章选择皖南地区东源斑岩型钨矿床中白钨矿为研究对象, 利用面扫描和阴极发光图像技术对矿物微区结构和原位微量元素特征进行系统研究。分析结果显示, 白钨矿具有核边结构且微量元素特征具有明显的分带性, 同一白钨矿颗粒核部亏损 Mo、Nb、Ta 元素, 富集 REEs, 而边部相反。在此基础上, 文章通过系统的白钨矿单点微量元素分析, 反演了成矿流体性质和演化过程, 提出东源钨矿床成矿流体氧逸度逐渐增高, 成矿流体富集 F 挥发分且 F 含量逐渐增加, 成矿物质很可能有幔源组分加入。通过白钨矿面扫描和阴极发光图像查明矿物微区结构, 进而开展了白钨矿微区微量元素单点分析, 有可能对成矿流体和矿质来源作出合理的解释。

关键词 地球化学; 白钨矿; 阴极发光; 面扫描; 原位微量元素分析; 东源
中图分类号: P618.67 **文献标志码**: A

Scheelite trace element compositions from Anhui Dongyuan porphyry deposit: Implications for tungsten mineralization

NIE LiQing^{1,2,3}, ZHOU TaoFa^{1,2,3}, WANG FangYue^{1,2,3}, ZHANG DaYu^{1,2,3}, CHEN XueFeng^{1,2,3},
XIAO QingLing^{1,2,3}, LI XuanXuan^{1,2,3} and WEI OuXiang^{1,2,3}

(1 School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2 Ore Deposit and Exploration Centre (ODEC), Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3 Anhui Province Engineering Research Center for Mineral Resources and Mine Environments, Hefei 230009, China)

Abstract

The burgeoning technology of scheelite mapping image is of great significance to explain the characteristics of mineral trace elements. The Dongyuan tungsten deposit, located in southern Anhui Province, is currently the largest W deposit in this region. Based on geological characteristics of the deposit, we carried out the systematical study of cathodeluminescence and LA-ICP-MS analyses in scheelite. We combine the mapping image and cathodeluminescence to divide the scheelite into two zones and illuminate the characteristics of ore-forming fluid and source. The results show two zones of scheelite in the deposit have been distinguished. The distribution of Mo, Nb and Ta strongly follows zonation, with high contents in the rim and low contents in core. By using the different trace elements of core and rim from Dongyuan scheelite, we concluded that the oxygen fugacity of ore-form-

* 本文得到国家重点研发计划项目(编号:2016YFC0600206)和国家自然科学基金项目(编号:41872081)的联合资助

第一作者简介 聂利青, 女, 1993 年生, 博士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: nielq@mail.hfut.edu.cn

* * 通讯作者 周涛发, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, 矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: tfzhou@hfut.edu.cn

收稿日期 2018-02-10; 改回日期 2018-08-06。赵海杰编辑。

ing fluid increasing, the partition coefficient of REE deduced and the fluid is full of fluorine volatile. Both core and rim trace elements shown that the mantle material is probably contribution to Dongyuan deposit. We hold that mapping and cathodeluminescence images of scheelite are necessary before we elucidate the characteristic of ore-forming fluid and the source of metal. Overall, we proposed that the image of scheelite is quite important and should mapping before analyzing the trace element of scheelite.

Key words: geochemistry, scheelite, cathodeluminescence image, mapping image, in-situ trace element analysis, Dongyuan

随着 LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪)技术的推广,越来越多的矿物原位微量元素研究被用于分析热液流体物理化学条件和矿物生长过程,进而解释矿床成因和指导矿床勘探(Burgger et al., 2000a; Liu et al., 2008)。白钨矿(CaWO_4)是矽卡岩型、石英脉型、斑岩型钨矿床中的主要矿石矿物,同时在造山型金矿、矽卡岩型、云英岩型、斑岩型铜金多金属矿床中也广泛产出(Poulin et al., 2016)。由于白钨矿富含微量和稀土元素,可以用于反演成矿流体信息,指示流体氧化还原状态和岩浆热液挥发分组分(Agangi et al., 2014; Song et al., 2014; Sun et al., 2017; 刘善宝等, 2017),因此,白钨矿原位 LA-ICP-MS 分析研究工作广泛开展(Brugger et al., 2000b; 任云生等, 2010; Guo et al., 2016; Kozlik et al., 2015; Liu et al., 2007; Tornos et al., 2008; 熊德信等, 2006),如 Song 等(2014)对皖南地区鸡头山、百丈岩钨钼矿床中白钨矿进行微量元素测试后认为其钨异常和钼元素的耦合关系反映成矿流体的氧逸度变化。当前新兴的 LA-ICP-MS 面扫描技术和阴极发光(CL)表明,同一个矿物颗粒中微量元素的变化往往很大,多种矿物(例如,锆石、石英、磷灰石等)的阴极发光图像和 LA-ICP-MS 面扫描图像均显示了明显的环带特征(Brugger et al. 2000b; Poulin et al., 2016; 汪方跃等, 2017),因此,如果未详细开展矿物微区结构和成分变化研究,直接使用单点 LA-ICP-MS 微量元素分析结果进行讨论,可能难以得出准确的结论。实际研究中,白钨矿研究工作以单点微量元素测试为主(Song et al., 2014; Fu et al., 2017),而系统的白钨矿阴极发光和面扫描研究则相对薄弱,制约了白钨矿微区微量元素对成矿指示的解释。

本文选择皖南地区规模最大的斑岩型钨矿床(WO_3 14 万吨,品位 0.158%)中白钨矿为研究对象,在前人研究基础上(王德恩等, 2011; 傅建真等, 2011; 杜玉雕等, 2010; 秦燕等, 2010),结合白钨矿面扫描和原位微量元素特征阐述矿物复杂的环带特

征,进而解释东源钨矿床成矿流体演化,研究表明白钨矿环带对解释微量元素分布和成矿流体特征具有重要的指示意义。

1 矿床地质特征

东源矿区位于扬子地块东南部、“江南古陆”东段北缘,往北毗邻“长江中下游成矿带”,往南以景德镇-横茅-屯溪-伏川断裂为界与江南造山带(新元古代造山带)为邻(王德恩等, 2011; 傅建真等, 2011)(图 1a)。矿区内出露地层为中元古界牛屋组,上下未见顶底,分为 2 个大的沉积韵律。上部为一套泥砂质岩组合,主要岩性包括变质岩屑砂岩、千枚状砂岩、砂质板岩、千枚状板岩和千枚岩;下部为一套泥质粉砂质岩石组合,其成分以泥质为主,以含有粉砂为特征,其岩性为绿泥绢云千枚岩、粉砂质绢云板岩和千枚状粉质砂板岩。矿区位于壁坑向斜的南翼,地层为单斜构造;断裂产状为北西向和北西西向,控制了区内成矿岩体的展布(图 1b)。矿区成矿岩体为中酸性花岗闪长斑岩,呈小岩株或岩枝产出(图 1c),岩体 SHRIMP 锆石 U-Pb 测年结果为(146.00 ± 0.73) Ma(周翔等, 2010; 秦燕等, 2010),与白钨矿共生的辉钼矿 Re-Os 测年得知成矿年龄为(146.4 ± 2.3) Ma(周翔等, 2011; 秦燕等, 2010)。

东源钨矿床主矿体产于斑岩体顶部,矿体呈透镜状或不规则条带状,也有少量为似层状。矿石结构主要为半自形-自形粒状结构(图 2a),矿石构造以浸染状构造为主,脉状构造次之。东源钨矿床的热液期可分为 3 个阶段,其中石英-硫化物阶段为成矿阶段,白钨矿的共生矿物组合为黄铁矿等硫化物。矿区热液蚀变发育,与成矿关系密切的蚀变是黄铁绢云岩化。

2 白钨矿的特征

本次研究选取矿床中主要矿石类型——浸染状

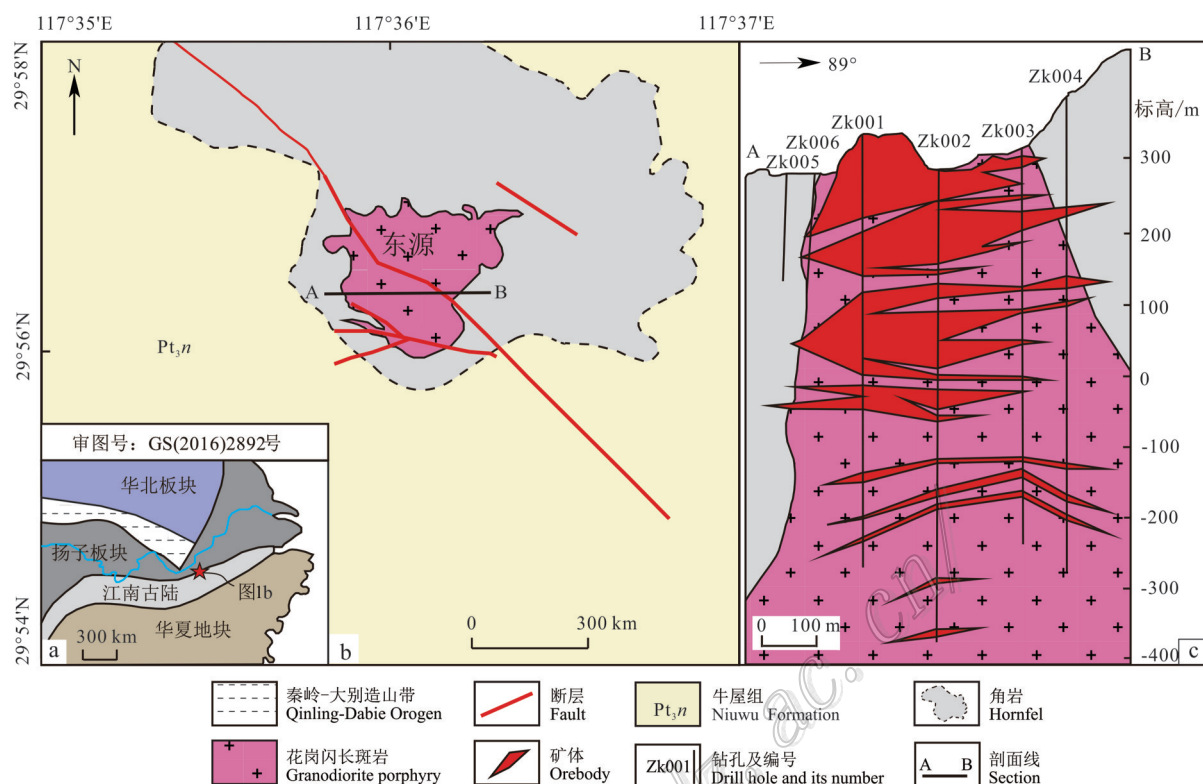


图1 东源矿床构造位置简图(a),皖南地区东源矿区地质简图(b)和东源矿床地质剖面图(c)
(底图据傅建真等,2011修改)

Fig. 1 Simplified tectonic map of the Dongyuan deposit(a), simplified geological map of the Dongyuan orefield in southern Anhui Province(b) and cross section of Dongyuan deposit (c) (base map after Fu et al., 2011)

矿石中的白钨矿(图2)开展LA-ICP-MS矿物原位微区测试,手标本上白钨矿在紫外探矿灯照射下呈现蓝色荧光。正交偏光显微镜下白钨矿呈自形-半自形粒状结构,粒径 ≤ 3 mm(图2a),颜色为灰色,显多色性(灰-深灰),干涉色为I级黄,无环带特征(图2c),在阴极发光(CL)图像中,白钨矿均显示明显的核边结构(图2b、2d),有明显的颜色深浅差异,且边部环带特征明显,本次工作选择代表性白钨矿颗粒进行面扫描和微量元素测试(图2a)。

3 分析方法

白钨矿面扫描和原位微量元素含量分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(ODEC)矿物微区分析实验室完成。激光剥蚀系统为CetacAnalyte HE, ICP-MS为Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。

每个点位分析数据包括20 s的空白信号和40 s的样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器 ICPMS Data Cal 使用说明灵敏度漂移校正和元素含量采用软件ICPMS DataCal完成。

矿物微量元素含量利用多个参考标样(NIST610、NIST612、GSC-1G、GSD-1G和BCR-2G),采样多外标无内标的方法进行定量计算(Liu et al., 2008)。除去低于检测限和存在包裹体干扰的元素,该白钨矿颗粒中可用的元素为: ^{42}Ca 、 ^{183}W 、 ^{88}Sr 、 ^{89}Y 、 ^{93}Nb 、 ^{97}Mo 、 ^{139}La 、 ^{140}Ce 、 ^{141}Pr 、 ^{146}Nd 、 ^{147}Sm 、 ^{151}Eu 、 ^{157}Gd 、 ^{159}Tb 、 ^{161}Dy 、 ^{165}Ho 、 ^{167}Er 、 ^{169}Tm 、 ^{172}Yb 、 ^{175}Lu 、 ^{181}Ta 。标准玻璃中元素含量的推荐值据GeoReM数据库。详细的仪器操作条件和数据处理方法同汪方跃等(2017)。

4 分析测试结果

东源矿床中典型白钨矿面扫描图像如图3所

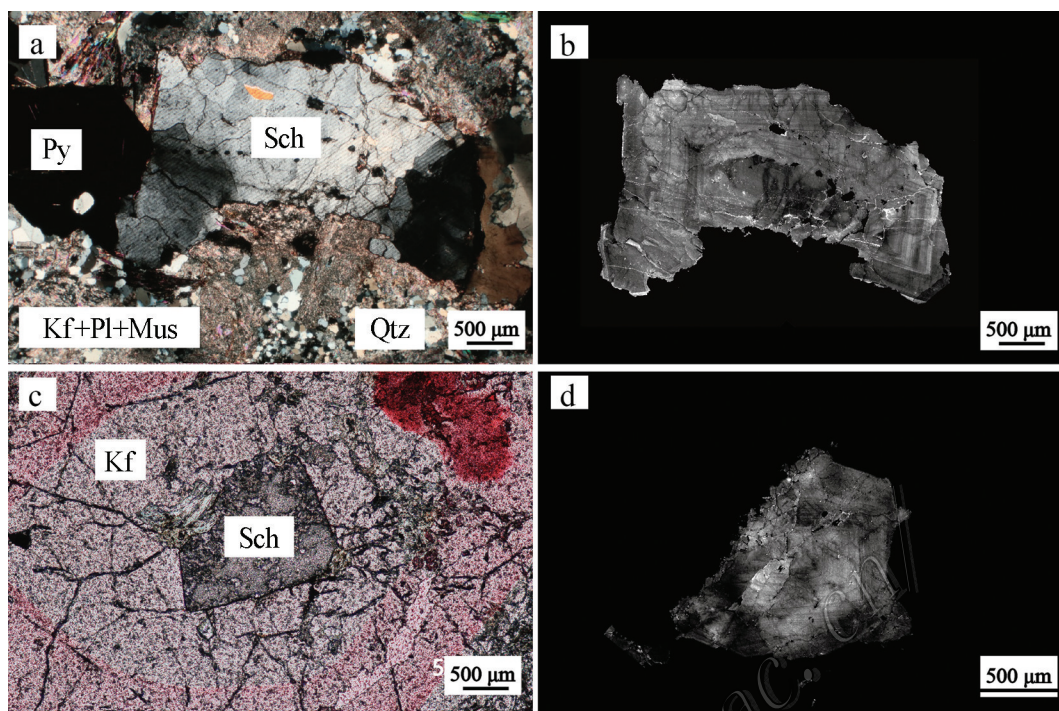


图2 东源岩体顶部的白钨矿显微镜下照片(a,c)及阴极发光照片(b,d)

Sch—白钨矿; Qtz—石英; Py—黄铁矿; Pl—斜长石; Kf—钾长石; Mus—白云母

Fig.2 Microphotograph (a,c) and cathodeluminescence image (b,d) of scheelites from Dongyuan deposit

Sch—Scheelite; Qtz—Quartz; Py—Pyrite; Pl—Plagioclase; Kf—K-feldspar; Mus—Muscovite

示。由白钨矿核部到边部,本次共测试24个点(图3a)。从分析结果可知(表1),核部和边部含量明显差别的元素是Mo、REEs、Y和Nb元素;几乎无差别的元素是Sr元素。所测元素含量数值为:核部和边部 WO_3 平均质量分数分别是78.86%和76.63%(图3b)。核部和边部 $w(Mo)$ 平均值分别是 3818×10^{-6} 和 7421×10^{-6} ,核部的含量明显低于边部(图3c);核部和边部REE+Y平均质量分数分别是 1926×10^{-6} 和 707×10^{-6} ,LREE平均质量分数分别是 1357×10^{-6} 和 581×10^{-6} 。核部和边部均呈现明显的轻稀土元素富集,重稀土元素亏损的特征,且核部稀土元素含量明显高于边部(图3d~f)。 $w(Sr)$ 在核部和边部的平均值分别是 74.0×10^{-6} 和 66.2×10^{-6} (图3g)。 $w(Nb)$ 在核部和边部的平均值分别是 527×10^{-6} 和 184×10^{-6} ,边部含量大于核部(图3h)。其余所测元素数据见表1。

5 讨论

5.1 东源钨矿床白钨矿成矿流体特征及来源

前人研究表明白钨矿颗粒的LA-ICP-MS微量

元素指示成矿流体氧逸度特征(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000a; 2000b; 2002; Song et al., 2014),白钨矿中的Mo含量主要受到氧化还原条件控制(Hsu et al., 1973),当氧逸度高时,Mo以六价替换 W^{6+} ,当硫逸度高时, Mo^{6+} 则还原为 Mo^{4+} 并形成辉钼矿(MoS_2)(Linnen et al. 1990; Rempel et al., 2009; Song et al., 2014)。而且,成矿流体中Eu在不同氧化还原条件下以 Eu^{2+} 或 Eu^{3+} 形式存在,钨正异常表明 Eu^{2+} 含量高,即成矿流体氧逸度低,钨负异常表明 Eu^{3+} 含量高,即氧逸度高(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2002)。这些研究表明同一白钨矿颗粒钨异常特征和 $w(Mo)$ 耦合现象共同反映了成矿流体氧逸度信息(Song et al., 2014)。从本文测试的单个白钨矿面扫描和阴极发光图像结果表明,白钨矿具有明显的核边结构,将核部和边部的钨异常和 $w(Mo)$ 进行投图(图4a),可知,从核部与边部钨异常由1.19(最大)降为0.58(最小)(图4b), $w(Mo)$ 由 3500×10^{-6} 升高为 9383×10^{-6} ,二者所反映的氧化还原特征一致,均表明成矿流体氧逸度逐渐升高。

Burgger等(2000a; 2002)将白钨矿的不同稀土元

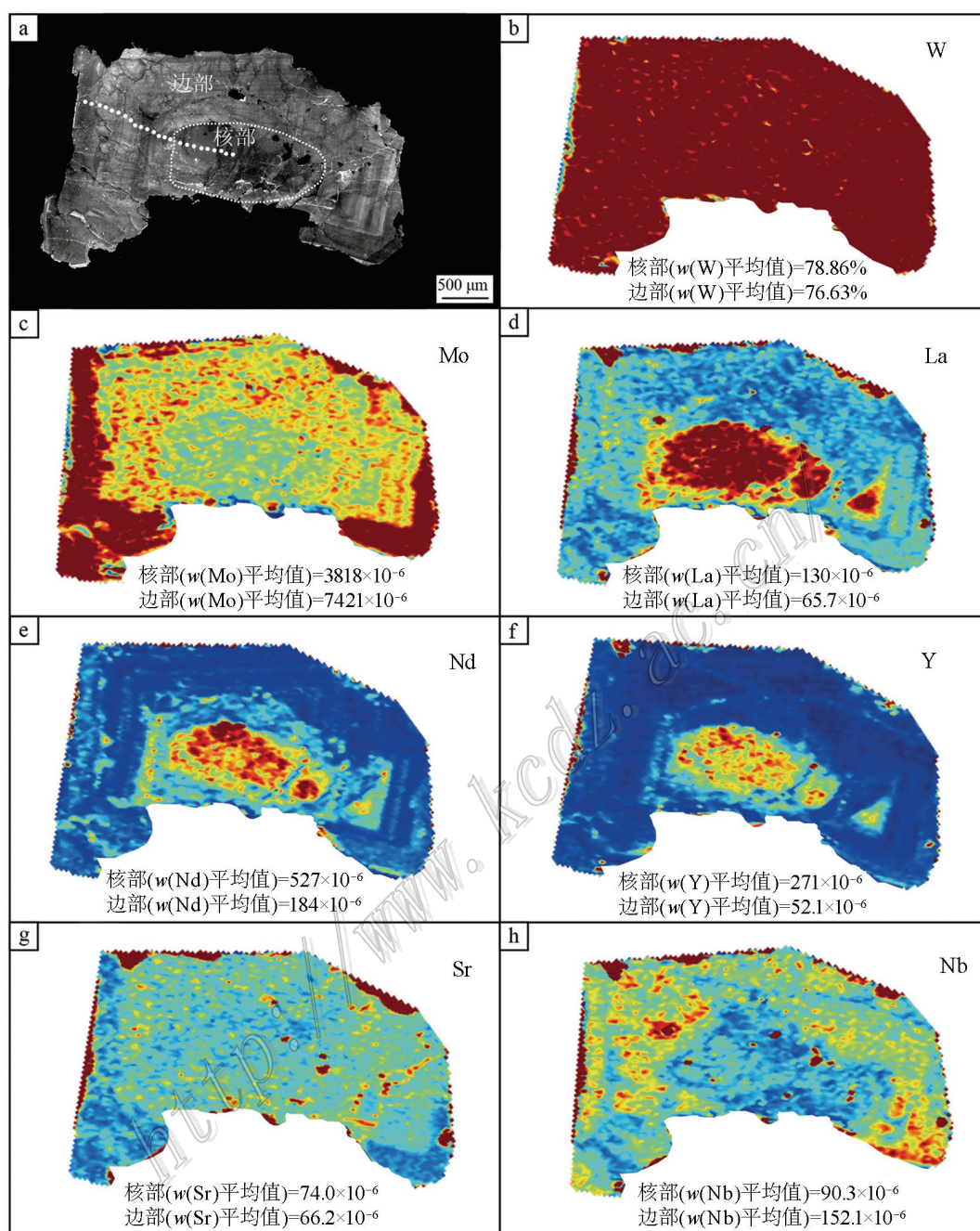


图3 东源矿床白钨矿阴极发光图像(a)和面扫描图像(b~h)

- a. 阴极发光图像中白钨矿具有明显的核边结构;b. W的分布与阴极发光发图所示的白钨矿轮廓一致;
c. Mo元素边部含量高于核部;d. La元素核部含量高于边部;e. Nd元素核部含量高于边部;
f. Y元素核部含量高于边部;g. Sr在核部和边部均匀分布;h. Nb元素边部含量高于核部

Fig. 3 CL image (a) and LA-ICP-MS mapping image (b~h) of scheelite from the Dongyuan deposit

- a. Core and rim growth zones of the scheelite grain; b. The distribution of W closely mimics the CL responses with the mineral boundary;
c. The distribution of Mo show high concentrations in rim and low concentration in core; d. The distribution of La show high concentrations in core and low concentration in rim; e. The distribution of Nd show high concentrations in core and low concentration in rim; f. The distribution of Y show high concentrations in core and low concentration in rim;
g. The distribution of Sr show uniform distribution in both core and rim; h. The distribution of Nb show high concentrations in rim and low concentration in core

表1 东源钨矿床白钨矿主量微量元素分析结果

Table1 Main and trace element compositions of scheelites from Dongyuan deposit

样号	w(B)/%		w(B)/10 ⁻⁶																		
	CaO	WO ₃	Mo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sr	Nb	Ta
Dongyuan-core1	19.41	80.16	3554	146	436	80.9	519	154	53.2	132	15.2	69.9	10.3	23.9	2.2	11.4	1.2	249	74.3	90.3	0.91
Dongyuan-core2	19.36	79.56	3536	134	391	92.5	520	151	52.8	127	16.2	70.3	10.1	23.9	2.3	12.3	1.2	233	74.7	88.5	0.99
Dongyuan-core3	19.60	79.84	3905	128	407	86.7	527	166	57.4	152	18.1	86.7	12.9	29.2	3	15	1.6	323	73.2	83.2	0.90
Dongyuan-core4	19.75	78.43	3500	130	429	84.6	514	141	50.7	127	15.3	72.7	11.3	20.5	2.1	11.4	1.2	230	64.7	88.7	0.33
Dongyuan-core5	19.89	79.06	3869	136	410	95.5	552	167	58.4	152	17.9	83.1	12.1	28.5	2.8	13.7	1.6	296	78.1	98.0	0.91
Dongyuan-core6	20.56	78.75	3895	128	373	83.4	535	173	59	164	20.6	96.6	14.3	33.3	3.3	15.8	1.7	360	67.7	90.5	0.90
Dongyuan-core7	21.27	77.98	3934	125	394	78.9	520	147	50.8	121	15.8	69.8	11	19.9	2.2	10.6	1.1	211	70.1	88.4	0.38
Dongyuan-core8	21.19	77.95	3996	126	415	79.3	511	136	50	121	14.7	68.7	10.8	20.4	2.1	10.3	1	208	84.3	90.6	0.36
Dongyuan-core9	21.30	78.02	4170	118	368	81.4	548	180	59.5	186	22.7	104	15	34.2	3.2	15.8	1.6	358	78.5	94.1	0.91
Dongyuan-rim1	21.84	77.38	4798	73.1	270	50.8	220	51.5	17.9	44.3	5.41	28.5	4.1	10.3	1.1	6.5	0.8	52.7	79.3	119	1.00
Dongyuan-rim2	21.91	77.32	4877	67.8	245	46.8	194	47.2	15.3	42.1	5.44	26.3	4	10.3	1.1	6.5	0.8	55.4	73.9	114	1.00
Dongyuan-rim3	21.90	77.30	4820	74.2	268	50.3	215	50	17.6	43.8	5.40	27	4.1	10.2	1.1	6.5	0.79	53.5	70.8	138	0.56
Dongyuan-rim4	21.98	77.29	4971	70.6	270	51.2	222	53	18.5	46.3	5.40	28.9	4.2	10.3	1.1	6.6	0.8	52.1	68.8	128	1.00
Dongyuan-rim5	22.01	77.41	4672	60.3	231	40.3	177	45.9	13.3	40.3	5.30	25.9	4	10.4	1.1	6.4	0.8	56.2	71.6	102	1.00
Dongyuan-rim6	21.77	77.54	4498	79.6	274	52.3	212	38.8	12.5	24.9	2.90	14.5	2.2	5.7	0.67	4.3	0.56	64.8	69.5	189	1.70
Dongyuan-rim7	22.06	76.23	8812	75.7	248	37.4	140	26.7	4.18	18.0	2.75	14.7	1.85	4.94	1.11	4.05	0.58	31.8	64.7	190	2.00
Dongyuan-rim8	22.18	76.19	8980	70.8	225	35.7	139.6	27.2	4.41	18.7	2.82	14.9	1.87	4.94	1.10	3.94	0.56	31.6	67.7	187	2.25
Dongyuan-rim9	22.30	76.13	9253	71.8	225	36.7	137.3	26.1	6.18	17.6	2.68	14.3	1.78	4.73	1.08	3.85	0.56	29.6	64.9	192	2.30
Dongyuan-rim10	22.35	76.08	9426	53.6	226	34.6	166.0	43.1	12.2	39.8	5.40	25.6	3.9	10.5	1.10	6.4	0.8	60.1	76.7	120	1.30
Dongyuan-rim11	22.18	76.18	9033	53.0	208	46.0	211.0	46.0	13.2	35.1	4.50	21.0	3.10	7.40	0.79	4.20	0.49	81.5	62.4	122	2.10
Dongyuan-rim12	22.24	76.16	9143	52.1	214	47.2	246.0	60.6	18.2	48.7	5.80	26.1	3.90	9.20	0.88	4.90	0.54	96.2	61.8	139	2.30
Dongyuan-rim13	22.33	76.11	9340	58.1	206	32.4	145.8	31.5	5.6	23.5	3.40	17.2	2.20	5.60	1.13	4.00	0.55	37.4	60.5	167	2.60
Dongyuan-rim14	22.34	76.09	9383	61.0	205	33.3	138.8	28.1	4.89	20.2	2.96	15.3	1.91	4.95	1.08	3.73	0.53	31.3	50.9	180	2.75
Dongyuan-rim15	22.31	76.11	9303	64.0	225	46.4	190.0	33.4	3.5	21.9	2.30	11.0	1.60	4.00	0.44	2.70	0.40	47.0	49.2	194	2.90
Uncertainty(1 Sigma)	w(B)/%		w(B)/10 ⁻⁶																		
	CaO	WO ₃	Mo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sr	Nb	Ta
Dongyuan-core	0.54	2.11	83	2.45	11.53	2.49	14.77	4.75	0.98	4.3	0.42	2.4	0.35	0.86	0.10	0.44	0.06	7.7	1.9	3	0.22
Dongyuan-rim	0.55	1.65	118	3.85	10.77	1.47	6.16	1.5	0.51	1.5	0.20	0.91	0.14	0.42	0.05	0.24	0.03	3.2	1.9	4	0.028
Detection Limit	w(B)/%		w(B)/10 ⁻⁶																		
	CaO	WO ₃	Mo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sr	Nb	Ta
Dongyuan-core	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dongyuan-rim	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

素标准化比值的差异用于指示成矿流体中元素分配系数的变化,在(Gd/Lu)_N与(La/Sm)_N图解和Eu异常与(La/Sm)_N图解中(图4c~d),东源钨矿床中白钨矿的核部和边部微量元素的斜率不同,反映了从核部到边部,轻稀土元素和重稀土元素的分配系数降低。前人研究表明富F热液容易富集LREE和HFSE,且Nb/La值一般大于1;富Cl热液容易富集LREE,亏损HFSE,且Nb/La值一般小于1(Oreskes et al., 1990; Keppler, 1996; 陈文迪, 2016)。由图4e可知,东源矿床中白钨矿明显富集HFSE,且Nb/La值>1且由核部到边部从1.30过渡为4.59,指示东源钨矿床的成

矿流体富集F挥发分,且F含量逐渐增加。

白钨矿的微量元素还可以用于指示矿质来源(任云生等, 2010; Fu et al., 2017)。前人通过白钨矿的微量元素Rb/Sr, Nb/Ta和Zr/Hf比值示踪发现白钨矿形成过程中有幔源物质加入(Fu et al., 2017),这是基于原始地幔的Nb/Ta约为17.5,典型的壳源成因的白钨矿Nb/Ta比值约为11(Taylor et al., 1985; Green, 1995; Dostal et al., 2000)。由于东源钨矿床中Rb和Hf元素低于检测限,故略去。东源矿床中白钨矿核部和边部的Nb/Ta比值分别为170~569和101~169,平均值为286和120,均高于地幔Nb/Ta比值(图

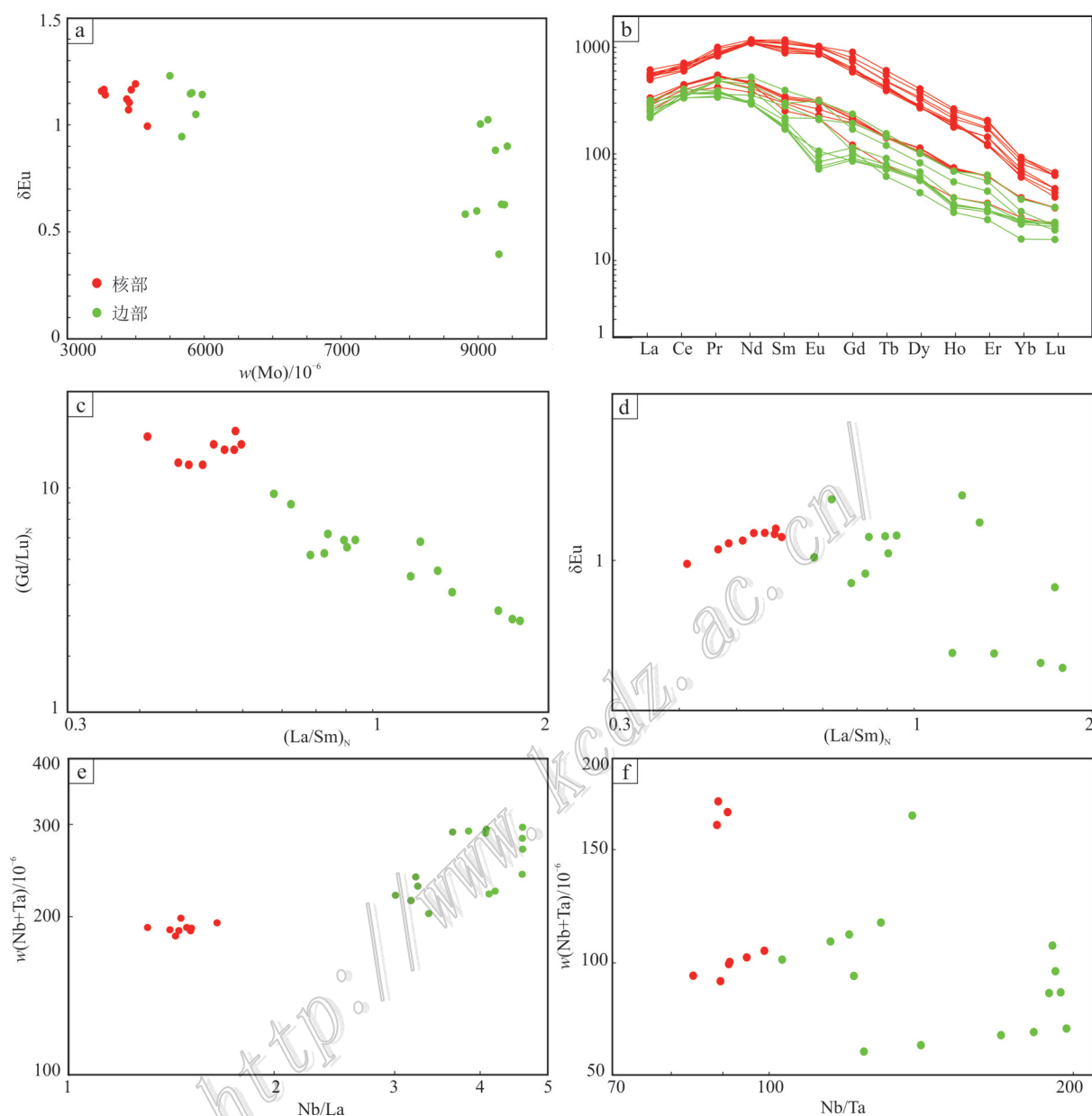


图 4 东源矿床白钨矿微量元素图解

a. 钕异常和 $w(\text{Mo})$ 图解; b. 稀土元素配分模型(球粒陨石标准化数据据 Sun et al., 1989); c. $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 图解;
d. 钕异常和 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 图解; e. $w(\text{Nb}+\text{Ta})$ 和 Nb/La 图解; f. Nb/Ta 和 $w(\text{Nb}+\text{Ta})$ 图解

Fig. 4 The diagrams of scheelite trace elements from Dongyuan deposit

a. Eu-anomaly versus $w(\text{Mo})$ diagram; b. Chondrite-normalized REE distribution patterns (ordinary chondrite normalization factors are from Sun et al., 1989); c. $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{N}}$ versus $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ diagram; d. Eu-anomaly versus $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ diagram; e. $w(\text{Nb}+\text{Ta})$ versus Nb/La diagram; f. Nb/Ta versus $w(\text{Nb}+\text{Ta})$ diagram

4f), 指示有幔源物质加入, 但值得指出的是, 本文所测的白钨矿的 Nb/Ta 比值比前人所测的有幔源物质加入的白钨矿的 Nb/Ta 比值高出一个数量级(Fu et al., 2017), 也可能是由于成矿流体热液分异演化 Nb

元素富集程度大于 Ta 元素导致, 因此在使用白钨矿微量元素比值判断矿质来源时需结合更多证据。

5.2 白钨矿微区微量元素成分分带性的意义

上文通过对不同分带的白钨矿颗粒微量元素分

析后发现,同一白钨矿颗粒不同位置(核部和边部)所指示的信息不尽相同,因此本节旨在阐明白钨矿分带性对于解释微量元素成分的意义。前人通过测试白钨矿单点的 LA-ICP-MS 微量元素数据,主要从如下内容开展讨论,来阐明矿床的成矿过程或特点。

(1)成矿流体氧逸度特征:从本文对测试的东源钨矿床的白钨矿核部和边部的钨异常和 Mo 含量进行投图(图 4a),可知,从核部与边部钨异常由 >1 降低为 <1 , Mo 含量显著降低,最大相差值达到 5883×10^{-6} ,反之,如果没有根据白钨矿的面扫描和阴极发光图像对白钨矿进行分带,随机选点可能得到钨正异常或者钨负异常的值,也就无法判断该矿床成矿期流体氧逸度发生变化的这一特征了。综上,在分析白钨矿钨异常和 Mo 含量时,只有结合面扫描和阴极发光图像并分带讨论,才能准确得到成矿流体氧逸度信息。

(2)成矿流体与围岩的水岩反应程度:前人通过研究白钨矿单点的 LA-ICP-MS 的微量元素特征,将同一颗粒中不一致的钨异常特征解释为白钨矿在沉淀过程中,其沉淀的溶液环境是不断变化的,其来源或流经途径也可能不尽相同(刘善宝等, 2017),其中白钨矿的钨负异常可能是由于继承自成矿岩体东源花岗闪长斑岩,而钨正异常和富集中稀土元素特征反映了岩浆热液发生强烈的水岩反应(Brugger et al., 2002; Sun et al., 2017)。本文所测试的单个白钨矿也存在钨异常正负均有(图 4b),但是成矿岩体的全岩稀土元素配分模型为微弱钨负异常,因此该颗粒核部不是完全继承成矿流体的特征,且显示钨负异常特征,不能解释为是由于水岩反应导致。如果没有根据白钨矿的面扫描和阴极发光图像对其分带,可能得到钨正负异常的数据和不完全的稀土元素配分模型并影响对成矿流体水岩反应程度的判断。综上,在分析成矿流体演化时,只有结合白钨矿的面扫描和阴极发光图像的分带性特征,才能判断白钨矿微量元素是否反映了水岩反应程度。

(3)成矿流体中元素分配系数的变化:由上述讨论可知,东源钨矿床中白钨矿的核部和边部微量元素的斜率不同(图 4c~d),反映了从核部到边部,轻稀土元素和重稀土元素的分配系数规律变化。反之,如果对于白钨矿颗粒没有分带测试,单点微量元素比值会呈现混乱的数据比值特征,也就无法通过

白钨矿微量元素特征判断成矿流体中分配系数的变化。综上,在分析白钨矿微量元素时,必须结合白钨矿面扫描和阴极发光图像显示的分带性才能解释成矿流体稀土元素分配系数变化特征。

(4)成矿流体中挥发分组分:由上文可知,东源矿床中白钨矿明显富集 HFSE, Nb/La 比值也显示核部和边部差别大,且比值均大于 1(富 F 挥发分)(图 4e)。因此,东源矿床中白钨矿核部和边部的微量元素 Nb/Ta 比值指示一致的信息,白钨矿的分带性对微量元素 Nb、Ta 的影响比稀土元素的影响小。综上,在通过白钨矿微量元素解释成矿流体挥发分组分时,不同分带显示所富集的挥发分组分是相同的,如果结合面扫描和阴极发光图像所显示的分带性,可以进一步反映该成矿期内挥发分组分和变化趋势。

(5)矿质来源:对东源钨矿床中白钨矿的核部和边部分别计算 Nb/Ta 比值后发现(图 4f),核部和边部的 Nb/Ta 比值均高于地幔标准值,显示了一致的来源信息。综上,通过白钨矿微量元素判断成矿物质来源时,无论是否使用白钨矿的面扫描还是阴极发光图像进行分带,其反映成矿来源信息的特征元素比值都是一致的。

6 结 论

(1)东源钨矿床中白钨矿的面扫描和阴极发光图像均显示明显的内部结构,具有核边分带的特征。白钨矿核部和边部含量呈明显差别的元素是 Mo、REEs、Y 和 Nb 元素;几乎无差别的元素是 Sr 元素。

(2)东源钨矿床中成矿期内成矿流体氧逸度逐渐增高,稀土元素的分配系数降低且成矿流体富集 F 挥发分,且 F 含量逐渐增加。

(3)东源矿床白钨矿中 Nb/Ta 比值在核部和边部均一致,指示成矿物质很可能有幔源物质加入。

(4)在白钨矿面扫描和阴极发光图像查明矿物微区结构的基础上,再开展白钨矿的微量元素单点分析,才有可能对成矿流体和物质来源作出合理的解释。

志 谢 本文在野外工作中得到安徽省地质矿产勘查局 332 地质队汪应庚高级工程师的支持,两位匿名审稿人提出了建设性修改意见,在此一并致以诚挚的谢意!

References

- Agangi A, Hofmann A and Przybyłowicz W. 2014. Trace element zoning of sulfides and quartz at Sheba and Fairview gold mines: Clues to Mesoarchean mineralization in the Barberton Greenstone Belt, South Africa[J]. *Ore Geology Reviews*, 56(56): 94-114.
- Brugger J, Bettiol A, Costa S, Lahaye Y, Bateman R, Lambert D and Jamieson D. 2000a. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence[J]. *Mineralogical Magazine*, 64(5): 891-903.
- Brugger J, Costa S, Lambert D and Bateman R. 2000b. 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*, 139(3): 251-264.
- Brugger J, Maas R, Lahaye Y, McRae C, Ghaderi M, Costa S, Lambert D, Bateman R and Prince K. 2002. Origins of Nd-Sr-Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, western Australia[J]. *Chemical Geology*, 182(2): 203-225.
- Chen W D. 2016. A study on Caledonian and Indosinian mineralization of Dushiling tungsten deposit in the Yuechengling area, northern Guixi, China (dissertation for Master degree) [D]. Supervisor: Zhang W L. Nanjing: Nanjing University, 1-97(in Chinese with English abstract).
- Dostal J and Chatterjee A K. 2000. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada)[J]. *Chemical Geology*, 163(1): 207-218.
- Du Y D, Yu X Q, Liu J J, Zhou X and Fu J Z. 2011. Characteristics of ore-forming fluids and sources of ore-forming materials in the Dongyuan W-Mo deposit, southern Anhui Province[J]. *Geology China*, 38(5): 1334-1346(in Chinese with English abstract).
- Fu J Z, Xu S F, Wang M H and Hu D F. 2011. Geologic features and ore-controlling factors of Dongyuan tungsten and molybdenum deposit, Anhui Province[J]. *Mineral Exploration*, 5(2): 501-511 (in Chinese with English abstract).
- Fu Y, Sun X M, Zhou H Y, Lin H, Jiang L Y and Yang T J. 2017. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of scheelites from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its metallogenic implications[J]. *Ore Geology Review*, 80(1): 828-837.
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell L H and Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Horseman region, western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 94(5): 423-437.
- Green T H. 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system[J]. *Chemical Geology*, 120(2): 347-359.
- Guo Z, Li J, Xu X, Song Z, Dong X, Tian J, Yang Y, She H, Xiang A and Kang Y. 2016. Sm-Nd dating and REE Composition of scheelite for the Honghuaerji scheelite deposit, Inner Mongolia, northeast China[J]. *Lithos*, 261(1): 307-321.
- Hsu L C and Galli P E. 1973. Origin of the scheelite-powellite series of minerals[J]. *Econ. Geol.*, 68(5): 681-696.
- Keppler H. 1996. Constraints from partitioning experience on the composition of subduction-zone fluids[J]. *Nature*, 380(9):237-240.
- Kozlik M, Gerdes A and Raith J G. 2015. Strontium isotope systematics of scheelite and apatite from the Felbertal tungsten deposit, Austria-results of in-situ LA-MC-ICP-MS analysis[J]. *Mineralogy and Petrology*, 110(1): 11-27.
- Linnen R L and Williams J. 1990. Evolution of aqueous-carbonic fluids during contact metamorphism, wall-rock alteration and molybdenite deposition at Trout Lake, British Columbia[J]. *Econ. Geol.*, 85(8): 1840-1856.
- Liu S B, Liu Z Q, Wang C H, Wang D H, Zhao Z and Hu Z H. 2017. Geochemistry characteristics of REEs and trace elements and Sm-Nd dating of scheelite from Zhuxi gaint tungsten deposit in the northeast Jiangxi[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 17-30(in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Gunther D, Xu J, Gao C G and Chen H L. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1): 34-43.
- Liu Y, Deng J, Li C, Shi G and Zheng A. 2007. REE composition in scheelite and scheelite Sm-Nd dating for the Xuebaoding W-Sn-Be deposit in Sichuan[J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(18): 2543-2550.
- Oreskes N and Einaudi M T. 1990. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia[J]. *Econ. Geol.*, 85(4): 1-28.
- Poulin R S, McDonald A M and Kontak D J. 2016. The relationship between cathodoluminescence and the chemical composition of scheelite from geologically diverse ore-deposit environments[J]. *The Canadian Mineralogist*, 54(1): 1147-1173.
- Qin Y, Wang D H, Wu L B, Wang K Y and Mei Y P. 2010. Zircon

- SHRIMP U-Pb dating of the mineralized porphyry in the Dongyuan W deposit in Anhui Province and its geological significance[J]. *Acta Geological Sinica*, 84(4): 479-484(in Chinese with English abstract).
- Rempel K U, Williams J and Migdisov A A. 2009. The partitioning of molybdenum between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3381-3392.
- Ren Y S, Zhao H L, Lei E, Wang H, Ju N and Wu C Z. 2010. 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*, 26(12): 3720-3726 (in Chinese with English abstract).
- Song G X, Qin K Z, Li G M, Evans N J and Chen L. 2014. 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*, 99(2-3): 303-317.
- Sun K K and Chen B. 2017. 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*, 102(5): 1114-1128.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society London Special Publications*, 42(1): 313-345.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[J]. Blackwell, Oxford, 42(3): 257-277.
- Tornos F, Galindo C, Crespo J L and Spiro B F. 2008. Geochemistry and origin of calcic tungsten-bearing skarns, Los Santos, central Iberian zone, Spain[J]. *The Canadian Mineralogist*, 46(1): 87-109.
- Wang D E, Zhou X, Yu X Q, Du Y D, Yang H M, Fu J Z and Dong H M. 2011. Zircon SHRIMP U-Pb dating and characteristics of Hf isotopes of the granodiorite porphyries in the Dongyuan W-Mo ore district, Qimen area, southern Anhui[J]. *Geology Bulletin China*, 30(10): 1514-1529 (in Chinese with English abstract).
- Wang F Y, Ge C, Ning S Y, Nie L Q, Zhong G X and White N. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3422-3436 (in Chinese with English abstract).
- Xiong D X, Sun X M, Shi G Y, Wang S W, Gao J F and Xue T. 2006. 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[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 733-741(in Chinese with English abstract).
- Zhou X, Yu X Q, Wang D E, Zhang D H, Li C L, Fu J Z and Dong H M. 2011. Characteristics and geochronology of the W, Mo-bearing granodiorite porphyry in Dongyuan, Southern Anhui[J]. *Geoscience*, 25(2): 201-210(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈文迪. 2016. 桂化越城岭地区独石岭鹤矿床加里东期和印支期成矿作用研究(硕士学位论文)[D]. 导师: 张文兰. 南京: 南京大学. 97页.
- 杜玉雕, 余心起, 刘家军, 周翔, 傅建真. 2010. 皖南东源钨铅矿成矿流体特征和成矿物质来源[J]. *中国地质*, 38(5): 1334-1346.
- 傅建真, 徐生发, 汪明辉, 胡德锋. 2011. 安徽东源钨铅矿床地质特征及控矿因素[J]. *矿产勘查*, 5(2): 501-511.
- 刘善宝, 刘战庆, 王成辉, 王登红, 赵正, 胡正华. 2017. 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*, 24(5): 17-30.
- 秦燕, 王登红, 吴礼彬, 王克友, 梅玉萍. 2010. 安徽东源钨矿含矿斑岩中的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质学报*, 84(4): 479-484.
- 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 2010. 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*, 26(12): 3720-3726.
- 王德恩, 周翔, 余心起, 杜玉雕, 杨赫鸣, 傅建真, 董会明. 2011. 皖南祁门地区东源钨铅矿区花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征[J]. *地质通报*, 30(10): 1514-1529.
- 汪方跃, 葛粲, 宁思远, 聂利青, 钟国雄, White N. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. *岩石学报*, 33(11): 3422-3436.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 高建峰, 薛婷. 2006. 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[J]. *岩石学报*, 22(3): 733-741.
- 周翔, 余心起, 王德恩, 张德会, 李春麟, 傅建真, 董会明. 2011. 皖南东源含 W、Mo 花岗闪长斑岩及成矿年代学研究[J]. *现代地质*, 25(2): 201-210.