

文章编号: 0258-7106 (2021) 06-1182~17

Doi: 10. 16111/j. 0258-7106. 2021. 06. 004

云南个旧西凹蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床萤石地 球化学特征及其地质意义^{*}

彭 强^{1,2}, 江小均^{1,2**}, 李 超³, 范柱国¹, 魏 超⁴, 陈耀坤⁴, 谢小明⁴, 禹 华⁴

(1 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南昆明 650093; 2 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南昆明 650051; 3 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4 云南锡业股份有限公司老厂分公司, 云南红河 661400)

摘要 关键金属锡作为全球高科技产业的重要战略性资源, 其成矿作用及找矿勘查均是目前国际矿床学领域研究的热点。位于滇东南有色金属成矿带西端的个旧具有全球规模最大的锡矿储量, 因其具有独特的成矿条件而备受关注。近年来, 在个旧老厂矿田西部凹陷带花岗岩体内部发现中型-大型铜-锡多金属矿体, 但对其尚缺乏系统的研究。文章对个旧老厂矿田重点坑道和钻孔开展构造-岩相蚀变特征解析, 观察到锡铜矿化主要以石英-电气石-萤石-硫化物-锡石脉的形式产于似斑状蚀变花岗岩中, 少量以萤石硫化物形式产于花岗岩与碳酸盐接触带的矽卡岩中。文章对与2种成矿作用相关的萤石开展LA-ICP-MS及ICP-MS微量元素和Sr-Nd同位素分析。结果显示: 蚀变花岗岩型脉状萤石ΣREE为(7~749)×10⁻⁶(LA-ICP-MS)、(45.5~77.4)×10⁻⁶(ICP-MS), 具有强烈的Eu负异常($\delta\text{Eu}=0.01\sim0.08$)和弱Ce负异常($\delta\text{Ce}=0.56\sim0.92$), ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)变化于0.70953~0.71147; 矽卡岩型萤石ΣREE为(27.2~1277.0)×10⁻⁶(LA-ICP-MS)、(29.8~161.0)×10⁻⁶(ICP-MS), 具有显著的Eu负异常($\delta\text{Eu}=0.01\sim0.19$)和弱的Ce负异常($\delta\text{Ce}=0.44\sim1.05$), ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)变化于0.70870~0.71553。通过综合分析这2类萤石的地球化学特征, 认为蚀变花岗岩型脉状萤石与矽卡岩型萤石均形成于氧化向还原过渡的环境, 且均为岩浆热液活动的产物。2类萤石为近同期形成, 其中矽卡岩型萤石中Ca来源于老卡等粒花岗岩和碳酸盐岩地层, 蚀变花岗岩型萤石中Ca主要来源于老卡等粒花岗岩。综上, 个旧老厂矿田西部凹陷带的似斑状花岗岩为老卡等粒花岗岩体边部的早阶段岩体, 其未提供成矿物质, 但提供了流体运移通道和就位空间, 晚阶段流体上升侵位在老厂西部凹陷带似斑状花岗岩体内部形成岩浆热液脉型铜-锡多金属矿体。该研究可以为个旧锡矿深部及外围增储和滇东南锡矿带下一步找矿方向提供重要的理论指导。

关键词 地质学; 铜-锡多金属矿床; 蚀变花岗岩型; 萤石; 微量元素; Sr-Nd同位素; 云南个旧

中图分类号:P618.42

文献标志码:A

Geochemical characteristics of fluorites from the Xi'ao altered granite type Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunnan Province and their geological significance

PENG Qiang^{1,2}, JIANG XiaoJun^{1,2}, LI Chao³, FAN ZhuGuo¹, WEI Chao⁴, CHEN YaoKun⁴,
XIE XiaoMing⁴ and YU Hua⁴

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

2 Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, MNR, Kunming 650051, Yunnan, China

3 National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 4 Laochang Branch of Yunnan Tin Company Group,

Honghe 661400, Yunnan, China)

Abstract

Tin, as an important strategic resource for the global high-tech industry, is a hot topic for international re-

* 本文得到国家自然基金面上项目(编号:41673060)和云锡校企合作项目(编号:GF-2018-01、GF-2021-01)联合资助
第一作者简介 彭强,男,1996年生,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email: pq06151717@126.com

** 通讯作者 江小均,男,1985年生,博士,副教授,主要从事沉积学和大地构造学研究。Email: cagsjiang@126.com
收稿日期 2021-01-22; 改回日期 2021-10-28。孟秋熠编辑。

search in the field of ore deposit metallogeny and prospecting. The Gejiu Sn deposit, located at the western end of the non-ferrous metallogenic belt in southeastern Yunnan, has the largest Sn reserves in the world. The deposit has attracted much attention because of its unique mineralization conditions. In recent years, medium to large-scale Cu-Sn polymetallic ore bodies have been found within the granite in the western depressional zone of the Laochang ore field in Gejiu. However, there is a lack of systematic studies on these ore bodies. Based on the analysis of structural and lithofacies alteration features in key tunnels and drill holes, we observed that Cu-Sn mineralization occurs mainly as quartz-tourmaline-fluorite-sulfide-cassiterite veins within the altered porphyritic granites, or as fluorite-sulfides within the skarn in the contact zone between granite and carbonate rocks, and the LA-ICP-MS, ICP-MS trace element and Sr-Nd isotopic analysis of fluorites associated with two kinds of mineralization were carried out. The results show that the altered granite type fluorite vein has Σ REE values varying from 7×10^{-6} to 749×10^{-6} (LA-ICP-MS), and from 45.5×10^{-6} to 77.4×10^{-6} (ICP-MS); it shows strong negative Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=0.01\sim0.08$) and weak negative Ce anomalies ($\delta\text{Ce}=0.56\sim0.92$), $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ varies from 0.709 53 to 0.711 47. Skarn type fluorite has Σ REE values of 27.2×10^{-6} to 1277×10^{-6} (LA-ICP-MS) and 29.8×10^{-6} to 161×10^{-6} (ICP-MS), significant negative Eu anomaly ($\delta\text{Eu}=0.01\sim0.19$) and weak negative Ce anomaly ($\delta\text{Ce}=0.44\sim1.05$), the $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ varies from 0.708 70 to 0.715 53. A comprehensive analysis suggests that both altered granite type vein fluorite and skarn type fluorite were formed in transitional environment from oxidation to reduction, and are the products of magmatic hydrothermal activity. The two types of fluorites were formed almost contemporaneously, and the Ca of the skarn-type fluorite is derived from the Laoka equal-grained granite and carbonate strata, but the Ca of the altered granite type fluorite is mainly derived from the Laoka equal-grained granite. In summary, the porphyritic granite in the western depressional zone of the Laochang ore field is an early-stage marginal body of the Laoka equal-grained granite, which provided fluid transport channels and emplacement space. When the late stage fluid ascending and emplacing along the fault, the Cu-Sn polymetallic ore bodies formed inside the porphyritic granite in the western depressional zone of the Laochang. This study can provide important theoretical guidance for increasing reserves in deep and peripheral areas of Gejiu and the next step prospecting direction of Sn ore belt in southeastern Yunnan.

Key words: geology, Cu-Sn polymetallic deposit, altered granite type, fluorite, trace elements, Sr-Nd isotope, Gejiu, Yunnan

云南个旧锡矿位于滇东南有色金属成矿带西端,是全球最大的锡多金属矿床。拥有约335.74 Mt 锡矿,357.11 Mt 铜矿和400 Mt 铅锌矿,达到特大型规模(曹华文等,2015; Zhao et al.,2019)。因此,地质学家们将个旧锡矿作为重点关注对象并对其开展了系统研究(秦德先等,2006;毛景文等,2008, Cheng et al.,2013; Wang et al.,2019)。由于长期受“两楼一梯”成矿模式的制约,人们只围绕接触带矽卡岩硫化矿、围岩地层中的层状氧化矿及连接两者的脉状矿体进行找矿研究,忽视了岩体内部蚀变花岗岩型锡、铜多金属矿化,20世纪末该矿床被列为资源枯竭型危机矿山(陈守余等,2011; He et al.,2014)。老厂矿田作为个旧矿集区重要的成矿区域之一,属于个旧矿山地质勘查、生产建设和持续发展的远景规划区(杨宝富等,2016),近几年在老厂西缘的内部蚀变带

中发现了一种蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床($\text{Sn}+\text{Cu}>10\text{ Mt}$),其岩体内发育的含矿石英-电气石-萤石脉是该矿床重要的成矿类型(刘新华等,1993;廖理等,2014a;张建军,2017),部分学者对该矿床蚀变特征、流体包裹体、锡石U-Pb年代学开展了一定的工作,认为该矿床是与钾化、萤石化蚀变关系密切的岩浆热液矿床,属于个旧成矿系统的高温部分(Zhao et al.,2019; Liao et al.,2014);并获得蚀变岩型锡石和电气石脉型锡石的U-Pb年龄分别为(83.3 ± 2.1)Ma和(84.0 ± 5.6)Ma(Zhao et al.,2019),尽管如此,该矿床的地球化学研究工作尚不全面,特别是以单矿物为研究对象的矿物学及微量元素地球化学研究还处于空白。因此,研究不同产状脉石矿物的地球化学特征与成因,对深入认识与矿床成矿相关的伴生矿物的成矿专属性和进一步寻找新的矿产资源具

有重要意义。

萤石(CaF_2)是许多锡矿床中常见的脉石矿物,多与铜锡等多种矿石矿物共生在一起,作为萤石的主要成分,F被认为在西凹铜-锡多金属矿床形成的过程起到重要作用(Liao et al.,2014)。因此,萤石微量元素特征对研究矿床成矿流体来源、演化和矿床成因具有重要的意义(Möller et al.,1976;曹华文等,2014;沈能平等,2015)。本文采用LA-ICP-MS原位微量元素分析法及化学溶样法对老厂西凹带2种产状含矿萤石的微量及稀土元素、Sr-Nd同位素特征进行分析,为研究成矿流体性质和成矿物质来源提供更全面的指示信息。

1 区域地质背景

个旧超大型锡多金属矿集区位于华南地块西缘,北接扬子克拉通,西与三江褶皱带相邻,距NNW向的哀牢山-红河构造带较近(Cheng et al.,2015)。个旧地区断裂构造发育,包括NE向的龙岔河断裂,轿顶山断裂和杨家田断裂,SN向的白沙冲断裂及个旧断裂(Cheng et al.,2013; Zhao et al.,2017)。褶皱构造主要有NNE向的五子山复背斜和贾沙复向斜(廖时理等,2014a)。出露的地层以三叠系为主,其中,中三叠统个旧组是区内主要赋矿层位。矿集区主要受早、晚两期岩浆活动的影响,早期为海西期、印支期火山喷发-喷溢事件,主要分布在卡房、麒麟山、老厂等地呈层状基性火山岩系,产于个旧组下部(秦德先等,2006);晚期受燕山期酸性-碱性岩浆侵入活动的影响,发育一系列辉长岩、霞石正长岩、碱长花岗岩、碱性花岗岩、斑状黑云母花岗岩、等粒状黑云母花岗岩,并见少量的玄武岩和煌斑岩(贾润幸等,2014; Liu et al.,2010; 欧阳恒等,2014)。个旧矿集区岩浆岩主要被划分为龙岔河岩体,神仙水岩体,白沙冲岩体,马松岩体及老卡岩体(卢汉堤等,2014),个旧东区由北向南依次为马拉格、松树脚、高松、老厂、卡房五大矿田(图1)(Zhao et al.,2011; 李胜红等,2017)。区内花岗岩年龄(85~77 Ma)与各种矿石的Re-Os和 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄(86~77 Ma)一致(Cheng et al.,2019),目前已发现的矿床类型主要有接触带矽卡岩型铜-锡多金属矿床、电气石细脉带锡矿床、层间氧化矿床、变基性火山岩铜矿床和断裂带银铅锡矿床等(贾润幸等,2014)。

2 矿床地质特征

个旧西凹带蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床位于个旧老厂矿田塘子凹矿段一带(图1、图2a)。矿区岩浆岩为老卡岩体的北延,侵位于五子山复式背斜轴部(陈守余等,2011;廖时理等,2014b)。岩性主要为中细粒黑云母花岗岩,主要矿物有钾长石(约30%)、斜长石(20%~25%)、石英(30%~35%)、黑云母(5%~10%),副矿物主要有锆石、磷灰石、独居石、电气石、萤石、金红石等,岩体隐伏于地下200~1800 m,属壳源重熔型的钙碱性花岗岩,形成于个旧花岗岩演化的晚阶段,历经高度分异和演化,其LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄为 $(85\pm0.85)\text{ Ma}$,为燕山晚期的产物(廖时理等,2014a; Cheng et al.,2010)。围岩主要为个旧组碳酸盐岩,接触带有极少量矽卡岩发育(Liao et al.,2014),向北延伸即高峰山矿段矽卡岩逐渐增多。矿床围岩蚀变发育,主要识别出钾化、萤石化、电气石化、黄铁矿化、绿帘石化、绿泥石化,次要的有绢英岩化、白云母化、硅化、碳酸盐化等,其中,与成矿关系最为密切的是钾化、萤石化、电气石化以及黄铁矿化等(图2b、c)。

前人以最主要的蚀变类型作为蚀变分带的划分依据,将蚀变带划分为钾化带和绿帘石-绿泥石化带(廖时理等,2014a)。笔者通过坑道及部分钻孔编录观察到,从岩体中心至边部具有萤石-钾硅化块状锡-铜矿化→绢英岩化、浸染状黄铁矿化-黄铜矿化→星点状黄铁矿化脉状蚀变特征,钻孔中蚀变分带界线模糊,常见多种蚀变类型叠加,且在部分蚀变花岗岩中观察到长石斑晶,疑似为早阶段侵位的似斑状花岗岩。矿体产于花岗岩与大理岩接触界面以下15~300 m的蚀变花岗岩中,主要受花岗岩内的纵节理、裂隙控制,多呈脉状、细脉浸染状、条带状、星点状产出,其中,脉状矿以含矿石英-电气石-萤石脉为主(图2a)。矿石矿物主要有黄铁矿、毒砂、黄铜矿、黝铜矿、锡石、黄锡矿、闪锌矿、白钨矿等;脉石矿物主要有长石、石英、萤石、电气石、云母、绿帘石、绿泥石等。矿石构造主要为浸染状、条带状以及细脉状构造,矿石结构以交代结构为主。

3 样品描述与测试

3.1 样品特征

基于系统的野外编录,对西凹带风流山花岗岩

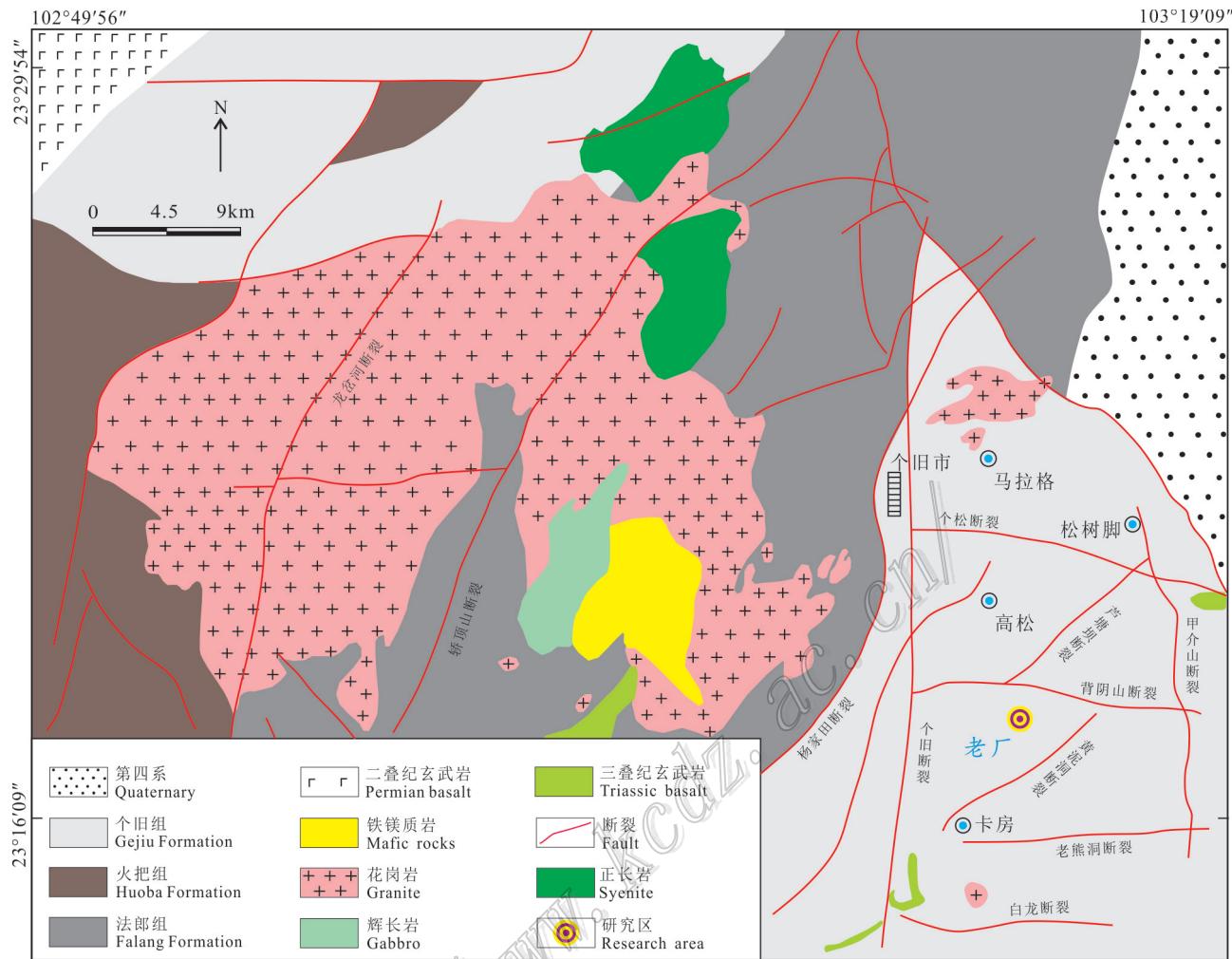


图1 个旧锡多金属矿床地质图(据Cheng et al.,2013修改)

Fig.1 Geological map of Gejiu tin-polymetallic deposit(modified after Cheng et al.,2013)

内蚀变带→围岩接触带进行系统采样,采集了11件萤石样品,包括6件矽卡岩型萤石(0704-5、0704-6、0704-7、0704-8、0706-2、0703-6)和5件蚀变花岗岩型脉状萤石(0422-1、0422-2、0422-3、0422-4、0703-7)。

矽卡岩型萤石采自西凹带风流山1号矿体群及高峰山矿段接触带3-10矿体附近,萤石在肉眼下多呈浅紫色-紫色,以不规则团块状与黄铁矿、黄铜矿伴生(图3b、c);蚀变花岗岩型萤石采于西凹带风流山1800 m中段1号矿体群内,肉眼下萤石呈浅紫色、浅绿色、无色半透明不等,呈石英-电气石-萤石-硫化物脉产出,脉侧局部发育孔雀石化(图3d、g)。

3.2 矿物镜下特征

本次研究选取了矽卡岩型萤石和蚀变花岗岩型脉状萤石样品,分别对这2类不同产状含萤石薄

片进行镜下观察,发现矽卡岩型萤石在单偏光镜下为无色-浅粉色-浅紫色,且颜色分布不均,局部紫红色,多呈晕状和斑点状,呈自形-半自形产出;蚀变花岗岩型萤石主要呈无色,少量为紫色,呈半自形-他形产出;2种萤石在正交偏光镜下均呈全消光,具负中-高突起,糙面显著,发育2组菱形解理,局部裂纹较发育,且多呈不规则粒状、板状分布在锡石和黄铁矿等硫化物间,或与锡石等硫化物紧密共生。

锡石作为2类萤石薄片中主要的矿石矿物,在单偏光镜下,主要呈棕黄色-棕褐色,颜色分布不均,色深者可见多色性,平行消光,多呈粒状或双锥柱状,粒状分布于萤石及黄铁矿等硫化物之间或之上,局部规则连生。其中,矽卡岩型萤石薄片中的锡石

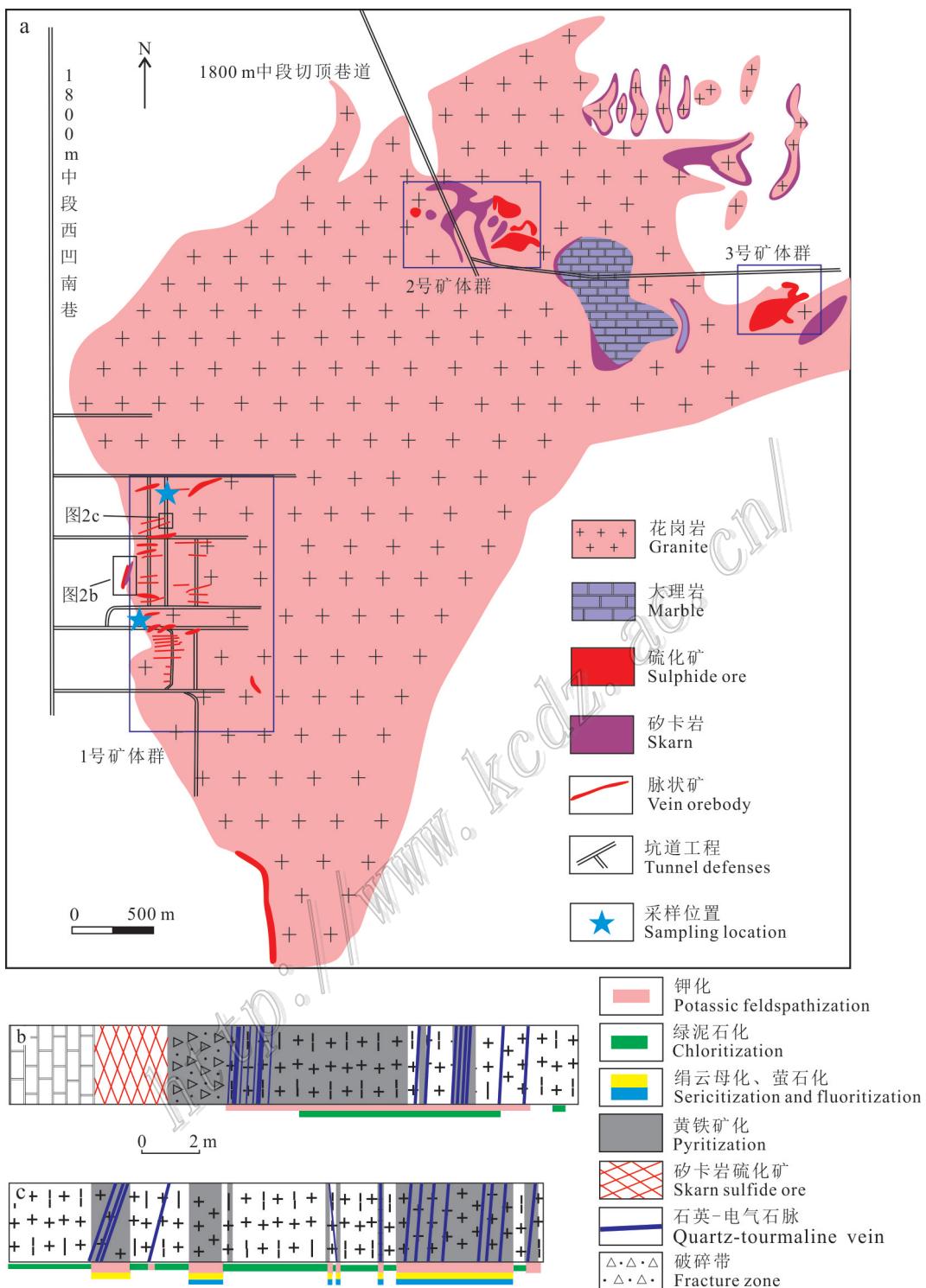


图2 个旧老厂西凹蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床矿体分布图(a)和钻孔柱状图(b、c)

Fig.2 Ore body distribution map (a) and borehole histogram (b, c) of the Xi'ao altered granite type Cu-Sn polymetallic deposits in Gejiu, Yunnan

根据颜色和大小大致可分为2类：浅棕黄色且粒度相对较细的锡石(图4a~d)和棕黄色且颜色较深的粗粒锡石(图4e~h)，均散布于萤石表面上或充填于裂隙中。

隙之间，局部与黄铁矿发生弱交代作用；蚀变花岗岩型萤石薄片中的锡石主要呈浅棕黄色细粒产出，与萤石及黄铁矿等硫化物共生(图4i~j)。

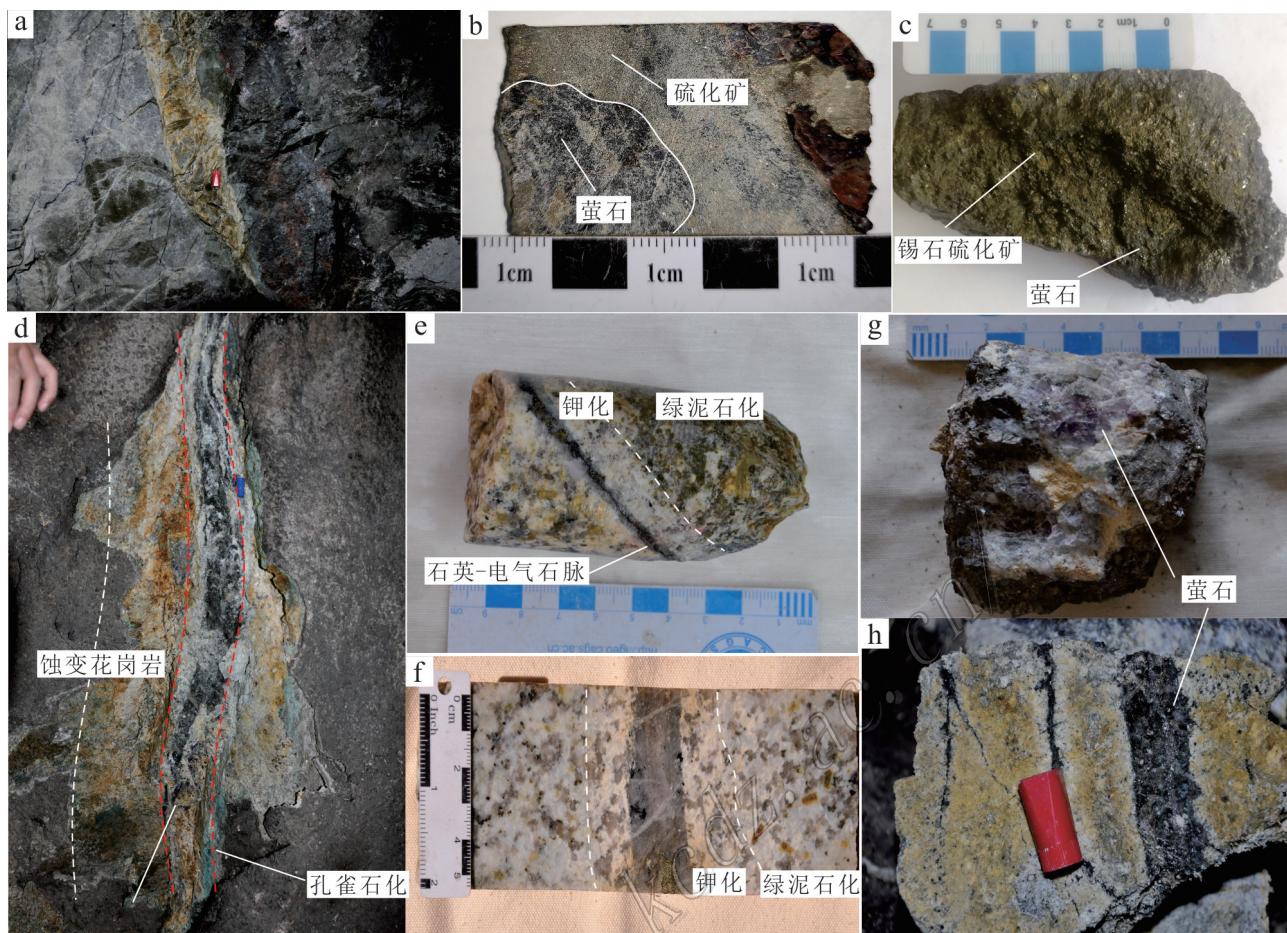


图3 个旧老厂西凹蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床坑道及手标本照片

a. 砂卡岩化大理岩;b.c. 萤石-砂卡岩硫化矿;d. 石英-电气石硫化物脉;e.f. 石英-电气石脉及蚀变分带;g. 萤石-硫化物脉;h. 石英-电气石-萤石脉

Fig.3 Tunnels and hand specimens characteristic of the Xi'ao altered granite type Cu-Sn polymetallic deposits in Gejiu, Yunnan

a. Skarn marble; b, c. Fluorite-skarn sulfide ore; d. Quartz-tourmaline-sulfide vein; e, f. Quartz-tourmaline vein and alteration zoning;

g. Fluorite-sulfide vein; h. Quartz-tourmaline-fluorite vein

3.3 分析方法

本文相关样品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 ASIJ-200 343 nm, 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)联机系统上完成。采用点方式剥蚀样品, 束斑直径 50 μm , 激光频率 10 Hz, 能量密度约 5 J/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 20 s, 之前采集 30 s 空白。以人工合成硅酸盐玻璃标准物质 NISTSRM610 和 SRM612 作为标样, 每完成 15 个样品点测一组标样。数据处理采用 ICPMSData-Cal 10.8 软件完成。分析误差表示为 1σ , 微量元素的检出限在 $(0.05\sim0.10)\times10^{-6}$ 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。

萤石单矿物微量元素、Sr-Nd 同位素分析测试均在国家地质实验测试中心完成。将挑纯的萤石单矿物用密闭溶样法溶解, 并取 5 ml 溶液于试剂瓶中, 根据仪器对盐度的要求稀释 1000 倍后用 PE300D 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析微量元素和稀土元素, 分析不确定度小于 5%, 标准参考物质为 GSR-1。然后采用特效树脂法对样品溶液进行 Sr、Nd 分离, 并利用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS, NEPTUNE Plus)对 Sr、Nd 同位素进行分析。整个分析过程中, Sr 和 Nd 测试空白值分别为 $10^{-9}\sim10^{-10}\text{g}$ Sr 和 $5\times10^{-11}\text{g}$ Nd, 并利用 ICP-MS 测试的样品 Rb、Sr、Sm 和 Nd 浓度计算了 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$

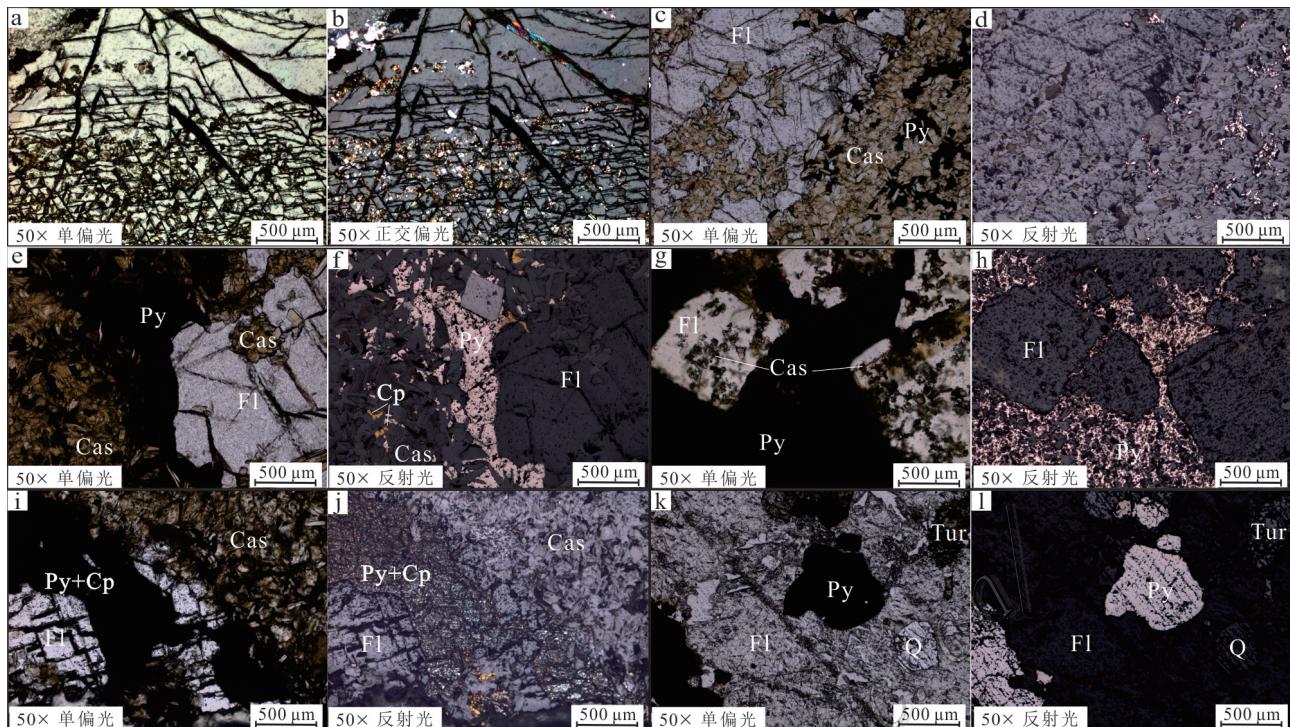


图4 个旧老厂西凹蚀变花岗岩型脉状萤石和矽卡岩中萤石的显微特征

a、b. 矽卡岩硫化矿中萤石-锡石共生;c、d. 矽卡岩硫化矿中粒状锡石与黄铁矿萤石共生;e、f. 矽卡岩硫化矿中锡石颗粒分布于萤石及硫化物间;i、j. 蚀变花岗岩中萤石-锡石-硫化物脉;k、l. 蚀变花岗岩中石英-萤石-电气石-硫化物脉;Fl—萤石;Py—黄铁矿;Cp—黄铜矿;Cas—锡石;Tur—电气石;Q—石英

Fig.4 Microscopic characteristics of fluorites in altered granite vein and skarn in Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunnan
a, b. Fluorite and cassiterite intergrowth in skarn sulfide ore; c, d. Granular cassiterite and pyrite-fluorite coexist in skarn sulfide ore; e, f. Cassiterite, fluorite and pyrite coexist in skarn sulfide ore; g, h. Cassiterite particles in skarn sulfide ore are distributed between grains of fluorite and sulfide; i, j. Fluorite-cassiterite-sulfide veins in altered granite; k, l. Quartz-fluorite-tourmaline-ulphide veins in the altered granite
Fl—Fluorite; Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Cas—Cassiterite; Tur—Tourmaline; Q—Quartz

和 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值(表4)。对分析的Sr和Nd同位素比值分别用标样SRM987-Sr和JMC321-Nd的测试值 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=8.375\ 21$ 和 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ 进行归一化校正。详细分析步骤见唐索寒等(2010)。

4 测试结果

4.1 稀土元素

稀土及微量元素测试结果分为LA-ICP-MS原位激光剥蚀法及ICP-MS化学溶样法两部分(以下简称原位法和溶样法),由于测试方法的属性特点及测量范围不同,2种测试方法获得的稀土元素含量有所差异,但是同一元素在2类萤石中的比值基本一致(表2、表3)。

原位法获得蚀变花岗岩型萤石ΣREE为 $(7\sim749)\times10^{-6}$,平均为 145×10^{-6} ,ΣLREE/ΣHREE为0.22~

14.00,平均为5.21,(La/Yb)_N值为0.04~28.30,平均为7.01,(La/Sm)_N值为0.06~2.31,平均为1.10,(Gd/Yb)_N值为0.53~10.90,平均为3.00,δEu值为0.01~0.07,平均为0.04,δCe值为0.56~0.90,平均为0.70;矽卡岩型萤ΣREE为 $(27.2\sim1277)\times10^{-6}$,平均为 319×10^{-6} ,ΣLREE/ΣHREE值为0.85~8.78,平均为3.11,(La/Yb)_N值为0.28~8.99,平均为2.39,(La/Sm)_N值为0.41~3.64,平均为1.50,(Gd/Yb)_N值为0.18~3.70,平均为0.99,δEu值为0.01~0.19,平均为0.05,δCe值为0.60~1.05,平均为0.75(表2)。溶样法获得蚀变花岗岩型萤石ΣREE为 $(45.5\sim77.4)\times10^{-6}$,平均为 60.6×10^{-6} ,ΣLREE/ΣHREE值为1.27~2.36,平均为1.90,(La/Yb)_N值为0.47~1.74,平均为1.04,(La/Sm)_N值为0.37~1.08,平均为0.73,(Gd/Yb)_N值为0.89~1.63,平均为1.32,δEu值为0.07~0.08,平均为0.07,δCe值为0.83~0.92,平均为0.86;矽卡岩型萤ΣREE为 $(29.8\sim$

表1 个旧老厂西凹铜-锡多金属矿床萤石原位稀土元素含量测定结果

Table 1 In-situ rare earth element analytical results of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejju, Yunnan

类型	样品编号	$w(B)/10^{-6}$																					
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	La/Yb	La/Sm	Gd/Yb	Σ	Σ	Σ	δEu	δCe
	0422-1-01	6.78	9.92	2.29	15.2	2.14	0.039	2.17	0.168	0.690	0.125	0.270	0.078	0.162	0.051	28.3	2.00	10.9	40.0	36.3	3.72	0.06	0.59
	0422-1-02	5.13	7.22	1.81	13.1	2.70	0.003	1.09	0.082	0.719	0.163	0.363	0.079	0.419	0.061	8.27	1.19	2.10	33.9	29.9	2.97	0.01	0.56
	0422-1-03	7.70	12.3	2.76	19.5	2.93	0.053	1.49	0.182	0.550	0.100	0.248	0.037	0.546	0.070	9.52	1.65	2.21	48.5	45.3	3.23	0.07	0.63
	0422-1-04	8.03	13.2	3.01	22.6	2.84	*	2.91	0.096	0.989	0.157	0.459	0.075	0.322	0.039	16.8	1.78	7.31	54.7	49.6	5.05	-	0.63
	0422-2-01	0.587	2.22	0.489	5.39	4.99	0.159	12.8	2.04	11.9	3.14	10.8	1.47	10.4	1.45	0.04	0.07	1.00	67.8	13.8	54.0	0.06	0.90
	0422-2-02	0.658	1.91	0.42	6.69	4.90	0.067	9.48	1.49	11.5	2.35	8.80	0.955	8.52	1.17	0.05	0.09	0.90	58.9	14.6	44.2	0.03	0.82
	0422-2-03	0.747	2.313	0.527	6.70	7.66	0.138	9.42	2.09	14.3	3.75	8.47	1.26	10.1	1.97	0.05	0.06	0.76	69.4	18.1	51.4	0.05	0.82
岗	0422-2-04	36.1	44.0	8.90	54.2	15.9	0.248	14.8	1.35	4.65	0.992	2.13	0.204	1.69	0.297	14.4	1.43	7.11	185	159	26.2	0.05	0.56
岩	0703-7-01	128	225	35.0	217	34.8	0.195	33.4	4.47	31.9	5.28	13.2	2.10	15.7	3.05	5.50	2.31	1.73	74.9	64.0	109	0.02	0.78
型	0703-7-02	16.5	30.9	6.37	50.7	26.6	0.243	49.2	8.37	60.4	15.9	46.9	10.0	59.6	8.66	0.19	0.39	0.67	391	131	259	0.02	0.71
	0703-7-03	0.372	0.903	0.261	2.23	2.68	0.037	6.40	0.896	7.04	2.10	5.29	0.803	6.28	1.07	0.04	0.09	0.83	36.3	6.48	29.8	0.03	0.65
	0703-7-04	0.950	2.03	0.390	1.55	0.28	*	0.440	0.060	0.260	0.080	0.240	0.010	0.670	0.080	0.96	2.16	0.53	7.00	5.00	2.00	-	0.77
	平均	17.6	29.3	5.19	34.6	9.04	0.118	12.0	1.77	12.07	2.84	8.10	1.42	9.53	1.50	7.01	1.10	3.00	145	104	49.2	0.04	0.70
	0703-6-01	114	251	31.14	1.57	29.40	0.270	32.15	2.20	11.7	2.30	7.04	1.30	9.08	1.46	8.50	2.45	2.87	650	583	67.2	0.03	0.97
	0703-6-02	272	541	46.5	200	47.1	0.253	44.6	7.72	38.7	7.65	26.7	5.12	33.0	5.94	5.58	3.64	1.10	1277	1107	170	0.02	1.05
	0703-6-03	5.04	9.38	2.16	12.6	5.30	0.055	7.09	1.42	10.3	2.57	7.21	1.19	9.62	1.40	0.35	0.60	0.60	75.3	34.6	40.8	0.03	0.66
	0703-6-04	24.5	52.2	15.7	95.0	29.3	0.445	25.2	5.45	31.1	6.42	20.2	3.61	32.7	5.29	0.51	0.53	0.63	347	217	130	0.05	0.60
	0703-6-05	68.5	94.3	18.0	70.8	14.5	0.474	20.2	3.50	25.9	8.02	23.8	5.91	65.1	8.84	0.71	2.97	0.25	428	267	161	0.09	0.62
	0704-8-01	12.6	17.8	2.83	11.9	3.06	0.032	3.03	0.501	3.87	0.981	2.63	0.800	3.07	0.669	2.78	2.59	0.80	63.9	48.3	15.6	0.03	0.68
	0704-8-02	89.0	129	21.5	113	29.7	0.036	28.3	4.39	21.5	5.07	12.9	1.97	14.2	1.58	4.25	1.89	1.62	472	382	89.9	0.01	0.68
	0704-8-03	17.3	47.5	9.56	59.4	26.4	0.235	19.7	3.52	28.3	5.83	18.8	3.47	29.0	4.48	0.40	0.41	0.55	273	160	113	0.03	0.85
矽	0704-8-04	50.1	82.4	18.4	118	26.4	0.277	17.2	1.62	6.25	1.10	2.70	0.405	3.77	0.665	8.99	1.19	3.70	329	296	33.7	0.04	0.64
卡	0704-8-05	18.4	34.4	8.08	46.1	13.3	0.101	10.9	1.66	9.61	2.32	7.21	1.03	8.69	1.27	1.43	0.87	1.01	163	120	42.7	0.03	0.66
岩	0704-7-01	12.1	34.4	8.17	38.5	14.5	0.160	12.2	2.66	17.5	3.48	11.1	2.07	24.7	3.18	0.33	0.52	0.40	185	108	76.9	0.04	0.78
	0704-7-02	25.4	53.5	10.1	50.9	18.6	1.17	19.0	4.20	32.9	6.38	17.1	4.03	42.7	4.87	0.40	0.86	0.36	291	160	131	0.19	0.79
	0704-7-03	10.5	25.1	4.69	27.4	9.70	0.210	10.6	2.03	16.8	3.33	8.52	2.01	16.0	2.70	0.44	0.68	0.54	141	78.5	62.0	0.06	0.84
	0704-7-04	10.5	19.1	4.06	11.8	2.75	0.095	1.67	0.339	2.37	0.634	1.95	0.571	7.34	1.50	0.97	2.40	0.18	64.6	48.2	16.4	0.13	0.69
	0704-7-05	2.16	3.49	0.639	5.24	1.48	0.007	1.27	0.317	2.64	0.515	2.44	0.513	5.20	1.31	0.28	0.92	0.20	27.2	13.0	142	0.02	0.69
	平均	48.8	93.0	13.4	67.8	18.1	0.255	16.9	2.77	17.3	3.77	11.4	2.27	20.3	3.01	2.39	1.50	0.99	319	242	86.1	0.05	0.75

注:“*”表示低于检出限;“-”表示未计算出结果。

表2 个旧老厂西凹铜-锡多金属矿床萤石原位微量元素含量测定结果

Table2 In-situ trace element analytical results of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan

萤石类型	样品编号	$w(\text{B})/10^{-6}$										
		Pb	Rb	Ba	Th	U	Nb	Ta	Sr	Zr	Hf	Y
蚀变花岗岩型	0422-1-01	1.39	0.064	0.608	0.274	0.069	0.028	0.010	29.7	0.091	0.057	20.0
	0422-1-02	0.911	0.109	0.370	0.018	0.103	0.016	0.021	35.0	11.1	/	17.6
	0422-1-03	2.10	1.010	0.778	6.01	1.02	0.006	0.014	36.7	/	0.022	23.2
	0422-1-04	1.90	0.267	/	4.00	0.066	0.029	0.009	35.8	0.174	/	32.2
	0422-2-01	11.9	0.039	1.360	6.02	1.10	0.034	0.011	30.0	0.389	0.040	366
	0422-2-02	2.64	0.046	0.503	1.03	0.043	/	0.005	37.8	0.836	0.144	498
	0422-2-03	3.10	0.628	2.030	10.0	2.09	0.006	0.063	33.0	0.353	/	405
	0422-2-04	1.43	0.037	0.631	0.519	0.017	0.033	0.005	46.3	0.300	0.037	108
	0703-7-01	5.26	1.010	0.153	3.92	1.01	0.017	0.013	26.2	2.01	0.103	40.0
	0703-7-02	6.73	0.393	/	4.07	1.01	0.012	0.163	61.6	0.788	/	218
矽卡岩型	0703-7-03	2.64	0.099	0.918	0.195	1.10	/	0.216	82.3	/	0.038	554
	0703-7-04	3.36	0.207	1.620	1.26	1.01	0.048	0.011	38.2	1.15	/	347
	平均值	3.61	0.326	0.897	3.11	0.720	0.023	0.045	41.1	1.72	0.063	219
	0703-6-01	0.283	0.055	0.418	0.255	0.004	0.014	0.003	25.5	0.019	0.048	298
	0703-6-02	11.0	0.290	0.108	4.83	1.46	0.043	0.037	61.2	0.907	0.215	237
	0703-6-03	1.40	0.109	0.759	0.531	0.366	0.076	/	31.3	3.38	0.139	357
	0703-6-04	16.3	6.410	1.710	6.02	1.31	0.148	/	34.2	1.89	1.66	231
	0703-6-05	0.490	0.063	0.346	0.064	/	/	0.019	45.4	0.166	0.113	174
	0704-8-01	1.74	0.230	0.831	0.889	0.056	/	0.036	30.2	0.177	0.252	91.1
	0704-8-02	0.910	0.072	0.336	0.234	/	0.033	0.015	41.5	0.074	0.072	507
矽卡岩型	0704-8-03	1.40	0.331	1.260	2.60	0.554	0.037	/	45.5	0.787	0.155	382
	0704-8-04	0.785	0.091	1.040	4.60	0.182	0.056	0.010	69.9	5.76	1.63	102
	0704-8-05	1.84	0.040	0.832	2.52	0.377	0.029	0.009	34.2	1.13	0.187	169
	0704-7-01	3.12	0.608	0.949	1.18	0.273	0.127	0.034	45.2	6.18	3.86	355
	0704-7-02	1.43	0.176	/	2.64	0.793	0.038	/	46.8	/	0.277	377
	0704-7-03	17.2	0.787	1.130	4.55	1.54	0.004	0.032	137	0.402	0.093	204
	0704-7-04	12.0	0.354	1.030	5.21	0.930	0.227	0.048	56.6	2.21	0.093	63.3
	0704-7-05	1.14	0.112	1.100	0.22	0.417	0.081	0.045	51.2	0.413	0.061	62.0
	平均值	4.74	0.649	0.846	2.42	0.636	0.070	0.026	50.4	1.68	0.590	241

注：“/”表示低于检出限。

$161) \times 10^{-6}$, 平均为 68.8×10^{-6} , $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值为 0.50~3.26, 平均为 1.41, $(\text{La/Yb})_{\text{N}}$ 值为 0.24~2.53, 平均为 0.99, $(\text{La/Sm})_{\text{N}}$ 值为 0.44~2.43, 平均为 1.06, $(\text{Gd/Yb})_{\text{N}}$ 值为 0.81~1.35, 平均为 1.01, δEu 值为 0.03~0.07, 平均为 0.04, δCe 值为 0.44~0.96, 平均为 0.79 (表2)。

采用球粒陨石 (Taylor et al., 1985) 对该区 2 种萤石稀土进行标准化配分 (图 5), 2 种分析方法所获得蚀变花岗岩型萤石与矽卡岩型萤石稀土配分模式基本一致, 整体为平坦“海鸥”型, 2 种萤石均具有较强铕负异常特征, 其配分模式与老卡等粒花岗岩相似

且与老卡似斑状花岗岩弱负异常、“右倾”形态明显不同, 暗示等粒花岗岩可能与成矿关系更密切。

4.2 微量元素

原位法获得蚀变花岗岩型萤石 Rb、Th、U、Nb、Ta、Hf 等元素质量分数较低, 均接近或低于 1×10^{-6} , $w(\text{Y})$ 为 $(17.6\sim 554) \times 10^{-6}$, 平均为 219×10^{-6} ; 矽卡岩型萤石 Rb、Ba、U、Nb、Ta、Hf 等元素均接近或低于 1×10^{-6} , $w(\text{Y})$ 为 $(62\sim 507) \times 10^{-6}$, 平均为 241×10^{-6} 。溶样法获得石英-电气石脉型萤石的 Ba、Th、U、Nb、Ta 等元素质量分数均低于 10×10^{-6} , $w(\text{Y})$ 为 $(126\sim 183) \times 10^{-6}$, 平均为 152×10^{-6} ; 矽卡岩型萤石 Ba、Th、U、Nb、

表3 个旧老厂西凹铜-锡多金属矿床萤石化学溶样法微量及稀土元素测定结果($w(\text{B})/10^{-6}$)Table3 ICP-MS trace and rare earth element analytical results ($w(\text{B})/10^{-6}$) of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan

组分	0422-1	0422-2	0422-3	0422-4	0703-7	平均值	0704-5	0704-6	0704-7	0704-8	0706-2	0703-6	平均值
	蚀变花岗岩型						矽卡岩型						
La	8.13	6.28	4.30	4.94	1.91	5.11	17.3	10.8	1.96	5.99	1.55	4.77	7.06
Ce	19.4	13.1	9.36	11.8	15.1	13.8	17.0	22.6	4.26	10.7	3.48	10.1	11.4
Pr	2.98	2.14	1.54	2.16	0.967	1.96	4.87	2.71	0.705	1.72	0.588	1.62	2.04
Nd	16.0	12.9	9.48	13.9	17.0	13.9	22.2	10.8	4.74	10.4	4.07	9.32	10.3
Sm	4.75	4.23	3.65	5.80	3.27	4.34	8.52	2.78	2.82	5.32	1.86	3.13	4.07
Eu	0.134	0.102	0.099	0.148	0.103	0.117	0.101	0.038	0.043	0.087	0.035	0.076	0.063
Gd	6.47	4.91	4.70	6.83	4.74	5.53	14.0	3.47	5.90	8.96	4.14	3.62	6.68
Tb	1.25	0.705	0.693	1.15	0.742	0.908	2.61	0.594	1.05	1.59	0.693	0.551	1.18
Dy	7.28	4.05	4.17	7.47	4.44	5.48	18.7	3.63	7.34	9.68	4.40	2.96	7.79
Ho	1.58	0.847	0.938	1.63	0.935	1.19	3.93	0.848	1.74	2.09	1.09	0.625	1.72
Er	4.46	2.67	2.78	5.28	2.74	3.59	13.0	2.82	5.55	6.36	3.40	2.01	5.52
Tm	0.593	0.364	0.403	0.818	0.400	0.516	1.93	0.416	0.806	1.02	0.486	0.302	0.827
Yb	3.80	2.44	2.87	6.22	2.77	3.62	14.1	2.88	5.47	7.13	3.34	2.18	5.85
Lu	0.577	0.420	0.472	1.09	0.459	0.604	2.30	0.511	1.000	1.18	0.640	0.412	1.01
Pb	19.4	2.31	47.7	27.6	3.09	20.0	0.665	0.208	0.457	0.258	0.289	48.1	8.33
Rb	0.609	2.56	19.5	25.5	117	33.0	155	0.984	62.3	51.5	45.9	15.7	55.2
Ba	1.14	1.51	3.37	4.10	32.7	8.56	0.852	0.130	1.92	2.42	1.37	3.03	1.62
Th	1.29	2.01	2.38	2.81	22.0	6.10	0.353	0.315	0.019	0.063	0.047	0.402	0.200
U	0.130	0.127	5.23	2.04	13.4	4.20	3.84	0.056	0.044	0.822	0.881	0.389	1.01
Nb	0.230	0.193	0.447	0.520	4.80	1.24	1.51	0.080	0.451	0.390	0.470	0.525	0.571
Ta	0.022	0.036	0.055	0.042	0.647	0.160	0.247	0.017	0.126	0.049	0.081	0.104	0.104
Sr	83.4	38.1	37.6	33.6	40.8	46.7	67.3	59.2	64.6	95.0	59.9	42.6	64.8
Zr	0.101	0.208	13.3	0.270	36.8	10.1	4.72	0.067	0.849	2.31	0.683	0.739	1.56
Hf	0.060	0.041	0.542	0.072	2.17	0.577	0.318	0.026	0.087	0.150	0.052	0.111	0.124
Ti	0.408	0.482	0.257	0.190	1.17	0.501	2.24	0.455	1.13	2.38	0.866	0.133	1.20
Y	174	134	145	183	126	152	249	180	159	187	197	199	195
La/Yb	1.45	1.74	1.02	0.54	0.47	1.04	0.83	2.53	0.24	0.57	0.31	1.48	0.99
La/Sm	1.08	0.93	0.74	0.54	0.37	0.73	1.28	2.43	0.44	0.71	0.53	0.96	1.06
Gd/Yb	1.38	1.63	1.33	0.89	1.39	1.32	0.81	0.98	0.87	1.02	1.00	1.35	1.01
Σ REE	77.4	55.1	45.5	69.3	55.6	60.6	161	64.8	43.4	72.2	29.8	41.7	68.8
Σ LREE	51.4	38.7	28.4	38.8	38.3	39.1	60.0	49.6	14.5	34.2	11.6	29.0	33.2
Σ HREE	26.0	16.4	17.0	30.5	17.2	21.4	70.6	15.2	28.9	38.0	18.2	12.7	30.6
δ Eu	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.07	0.04
δ Ce	0.92	0.83	0.85	0.84	0.86	0.86	0.44	0.96	0.85	0.77	0.85	0.85	0.79

注:比值单位为1。

Ta、Zr、Hf等元素质量分数均接近或低于 1×10^{-6} ,明显低于蚀变花岗岩型萤石, $w(\text{Y})$ 为 $(159\sim 249)\times 10^{-6}$,平均为 195×10^{-6} ,溶样法所测2类萤石 $w(\text{Ti})$ 较低,分别为 $(0.19\sim 1.17)\times 10^{-6}$ 和 $(0.133\sim 2.38)\times 10^{-6}$ 。

通过将2类萤石原始地幔标准化(Sun et al., 1989)图解与老卡花岗岩对比,Ta、Zr、Hf、Ti元素含量明显低于老卡岩体, $w(\text{Y})$ 则相对较高,且2类萤石

微量元素含量变化范围相似,暗示2类萤石形成可能为近同期形成(图6)。

4.3 Sr-Nd同位素

2类萤石的Sr-Nd同位素测试结果见表4,其中矽卡岩型萤石的 $w(\text{Rb})$ 为 $(0.984\sim 155)\times 10^{-6}$,平均为 55.2×10^{-6} ; $w(\text{Sr})$ 为 $(59.2\sim 95.0)\times 10^{-6}$,平均为 64.8×10^{-6} ; $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 $0.04806\sim 6.64941$,并且所计算

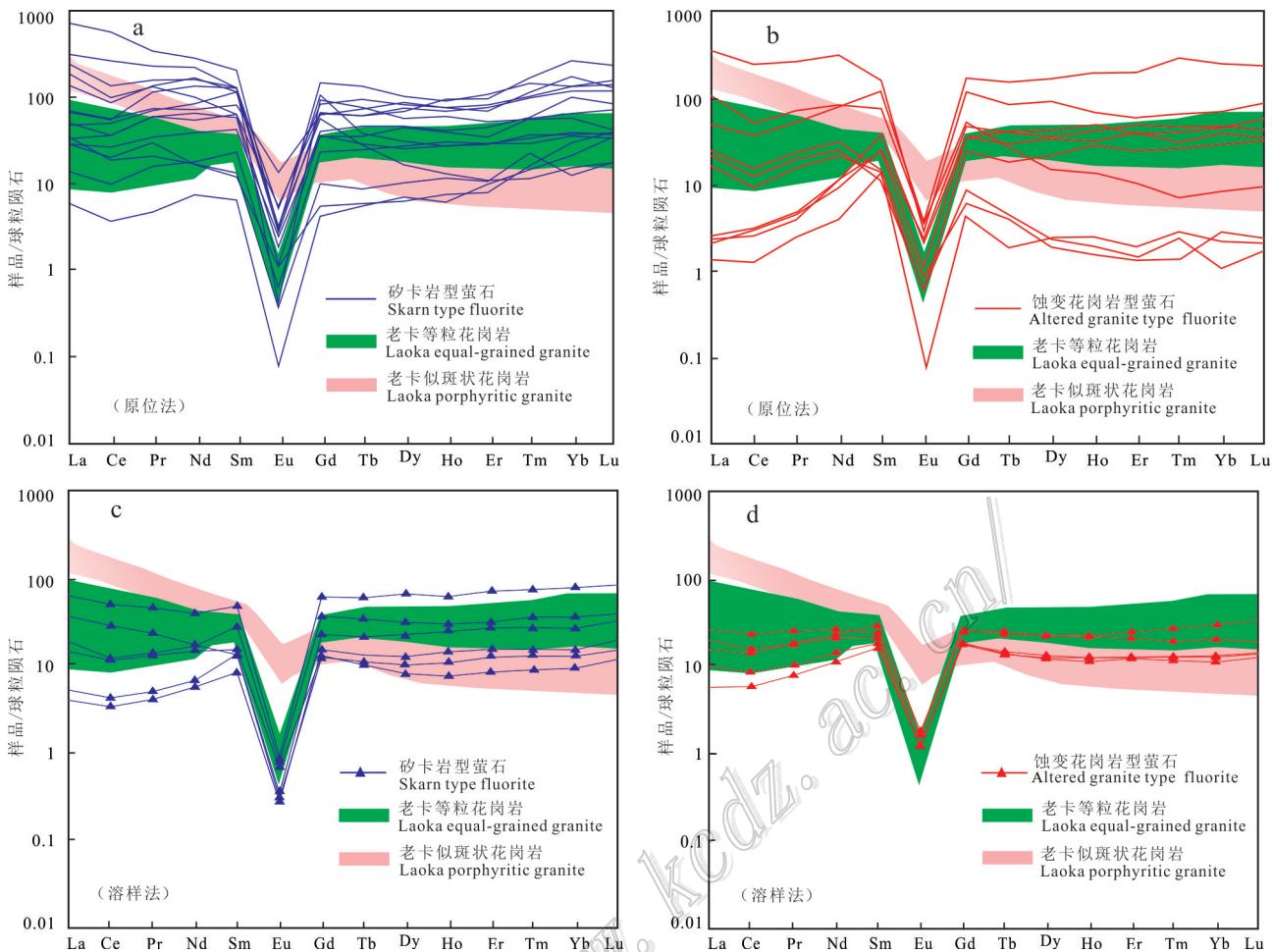


图5 个旧西凹铜-锡多金属矿床萤石稀土元素配分模式图(标准化值据 Taylor et al.,1985;花岗岩数据引自 Cheng et al.,2010)

Fig.5 Normalized REE patterns of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan (chondrite normalized values from Taylor et al., 1985; granite data are from Cheng et al.,2010)

的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.708 70~0.715 53。其 $w(\text{Sm})$ 为 $(1.86\sim 8.52)\times 10^{-6}$, 平均为 4.07×10^{-6} ; $w(\text{Nd})$ 为 $(4.07\sim 22.2)\times 10^{-6}$, 平均为 10.3×10^{-6} ; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值为0.156 48~0.308 42, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为0.512 19~0.512 29, 计算的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值为(-8.51)~-(-8.03)。样品的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值用与萤石密切相关的花岗岩形成年龄计算。

蚀变花岗岩型萤石的 $w(\text{Rb})$ 为 $(0.609\sim 117)\times 10^{-6}$, 平均为 33.0×10^{-6} ; $w(\text{Sr})$ 为 $(33.6\sim 83.4)\times 10^{-6}$, 平均含量为 46.7×10^{-6} ; $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.021 13~2.200 08, 并且所计算的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.709 53~0.711 47。其 $w(\text{Sm})$ 为 $(3.27\sim 5.80)\times 10^{-6}$, 平均为 4.34×10^{-6} ; $w(\text{Nd})$ 为 $(9.48\sim 17.0)\times 10^{-6}$, 平均为 13.9×10^{-6} ; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 比值为0.179 04~0.281 30, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值为0.512 18~0.512 25, 计算的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值为(-8.96)~

(-8.45)。样品的初始 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值用与萤石密切相关的花岗岩形成年龄计算。

5 讨论

5.1 萤石成因

对于萤石成因研究,国内外主要采用Y/Ho-La/Ho及Tb/La-Tb/Ca图解分析。Bau等(1995)在研究德国Tannenboden矿床和Beihaihe矿床中萤石的稀土地球化学过程中指出,同期形成的萤石中Y/Ho与La/Ho比值具有相似性,而重结晶的萤石中La/Ho比值变化较大,同源萤石的Y/Ho比值保持不变,其Y/Ho-La/Ho大体呈水平分布(Bau et al.,1995)。Tb/La-Tb/Ca双变量关系图解是Möller等(1976)基于对全球150多个萤石矿床的研究基础上提出来的萤石成

表4 个旧老厂西凹铜-锡多金属矿床萤石Sr-Nd同位素测定结果

Table4 Sr-Nd isotopic analytical results of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan

类型 编号	样品 编号	t/Ma	$w(\text{B})/10^{-6}$	$^{87}\text{Rb}/\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	I_{Sr}	$w(\text{B})/10^{-6}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$\varepsilon_{\text{Nd}}(0)$	$\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$	t_{DM2}/Ma		
			Rb	Sr	^{86}Sr			Sm	Nd								
	0704-5	83	155	67.3	6.64941	0.71553	0.000004	0.70769	8.52	22.2	0.23241	0.51222	0.000008	0.51209	-8.13	-8.51	1579
	0704-6	83	0.984	59.2	0.04806	0.70870	0.000004	0.70864	2.78	10.8	0.15648	0.51219	0.000009	0.51210	-8.82	-8.39	1569
矽卡	0704-7	83	62.3	64.6	2.78906	0.71178	0.000005	0.70849	2.82	4.74	-	-	-	-	-	-	-
岩型	0704-8	83	51.5	95.0	1.56775	0.71030	0.000004	0.70846	5.32	10.4	0.30842	0.51229	0.000011	0.51212	-6.85	-8.03	1539
	0706-2	83	45.9	59.9	2.21827	0.71135	0.000005	0.71135	1.86	4.07	-	-	-	-	-	-	-
	0703-6	83	15.7	42.6	-	-	-	-	3.13	9.32	0.20285	0.51221	0.000010	0.51210	-8.35	-8.42	1571
	0422-1	83	0.609	83.4	0.02113	0.71005	0.000005	0.71002	4.75	16.0	0.17904	0.51219	0.000008	0.51210	-8.66	-8.48	1576
蚀变	0422-2	83	2.56	38.1	0.19418	0.70953	0.000005	0.70930	4.23	12.9	0.19883	0.51218	0.000010	0.51207	-8.93	-8.96	1615
花岗	0422-3	83	19.5	37.6	1.50245	0.71073	0.000004	0.70896	3.65	9.48	0.23273	0.51222	0.000009	0.51209	-8.17	-8.56	1582
岩型	0422-4	83	25.5	33.6	2.20008	0.71147	0.000004	0.70887	5.80	13.9	0.25126	0.51223	0.000010	0.51210	-7.90	-8.48	1576
	0703-7	83	117	40.8	-	-	-	-	3.27	17.0	0.28130	0.51225	0.000013	0.51210	-7.55	-8.45	1573

注:“-”表示超出检测限。

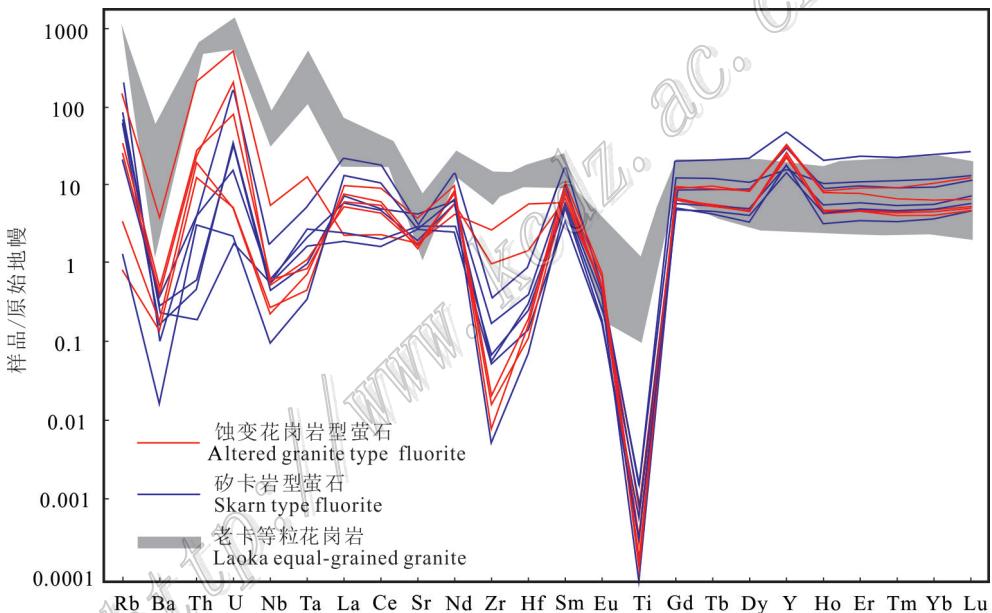


图6 个旧西凹铜-锡多金属矿床萤石微量元素蛛网图(标准化值据Sun et al.,1989;花岗岩数据引自Cheng et al.,2010)

Fig.6 The trace element spider diagram of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan (standar dvalues for primitive mantle are from Sun et al.,1989; granite data are from Cheng et al., 2010)

因判别图。其中,Tb/Ca的原子数比值代表了萤石结晶时的化学环境,具有成因指示意义;Tb/La的原子数比值则反映了成矿流体中REE的分馏程度,指示成矿流体在矿化过程中与围岩产生同化混染作用。由此划分出萤石成因的3个区域:伟晶岩气成区、热液区和沉积区(Möller et al.,1976)。

对蚀变花岗岩型萤石与矽卡岩萤石数据在La/Ho-Y/Ho图中进行投点(图8),2种产状萤石大致

呈一条直线分布,Y/Ho与La/Ho比值分布范围具有一定相似性,且在La/Ho值为($1\sim100$) $\times10^{-6}$ 范围内,样品分布没有明显的差异性,尤其在ICP-MS溶样分析结果投图中,2种萤石样品呈相间分布(图8b),该特征说明蚀变花岗岩型萤石和矽卡岩萤石物质来源具有相似性,其次反映2种萤石可能为近同期形成。而LA-ICP-MS测试结果投图中,蚀变花岗岩型萤石分布在2个区域,该类萤石可能

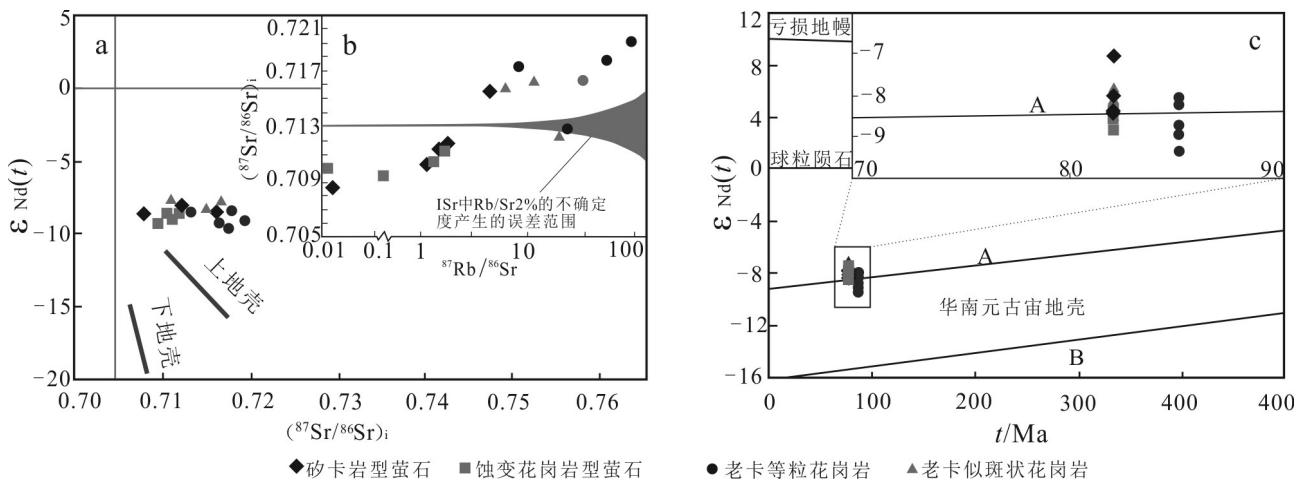


图7 个旧西凹铜-锡多金属矿床萤石与花岗岩Sr-Nd同位素图解(花岗岩数据引自 Cheng et al., 2010)

a. Sr-Nd同位素变化特征; b. $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ - $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$ 图解; c. $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ - t/Ma 图解

Fig.7 Sr-Nd isotopic diagram of fluorites and granites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan(granite data are

from Cheng et al., 2010)

a. Diagram of $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ versus $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$; b. Diagram of $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ versus $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$; c. Diagram of $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ versus t/Ma

存在两阶段形成(图8a)。此外,2类萤石样品主要落入热液型区域(图9),除了矽卡岩型萤石3个点及蚀变花岗岩型萤石1个点落在热液成因与伟晶岩成因的分界线附近,其余点均落入热液区,进一步说明老厂西凹带蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床是热液作用的产物。蚀变花岗岩型萤石的Tb/Ca比值与Tb/La比值变化范围均超过100倍,结合该类萤石稀土元素配分模式图2种形态,进一步表明该类萤石可

能有2个形成阶段。

前人对包裹体进行了激光拉曼光谱法研究,认为西凹带蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床成矿流体可能为相对还原的环境(Liao et al., 2014)。而对于萤石形成环境的讨论,通常认为 δEu 与 δCe 两个参数的变化是由于在相同的氧化-还原条件下,溶液中Eu和Ce分别存在2种状态,还原条件下,Eu呈 Eu^{2+} 、Ce呈 Ce^{3+} 存在,氧化条件下,Eu呈 Eu^{3+} 、Ce呈

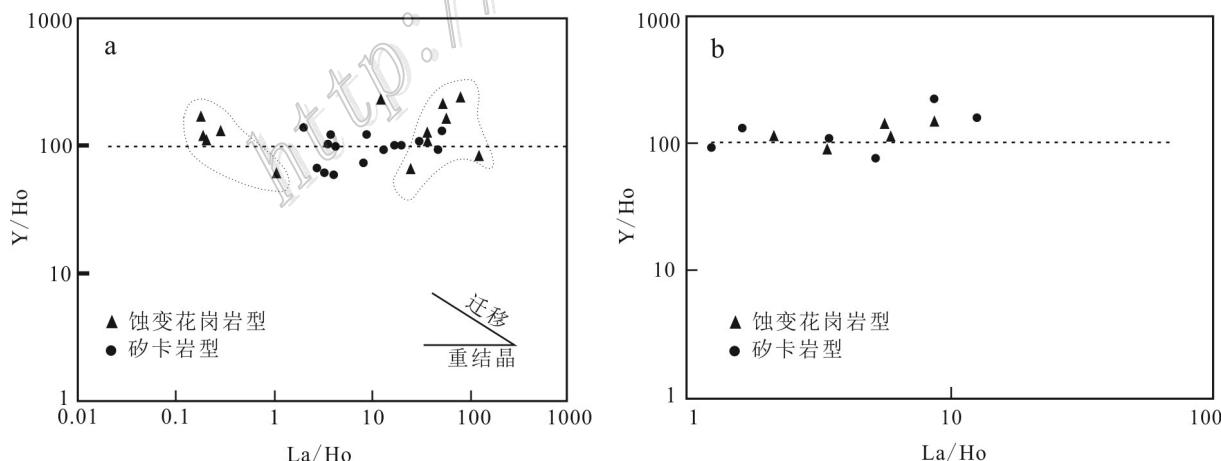


图8 个旧西凹铜-锡多金属矿床萤石La/Ho-Y/Ho图(底图据 Bau et al., 1995)

a. 原位分析法;b. 化学溶样分析法

Fig.8 Plot of Y/Ho versus La/Ho of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan(base map after Bau et al., 1995)

a. In situ analysis; b. Chemical analysis

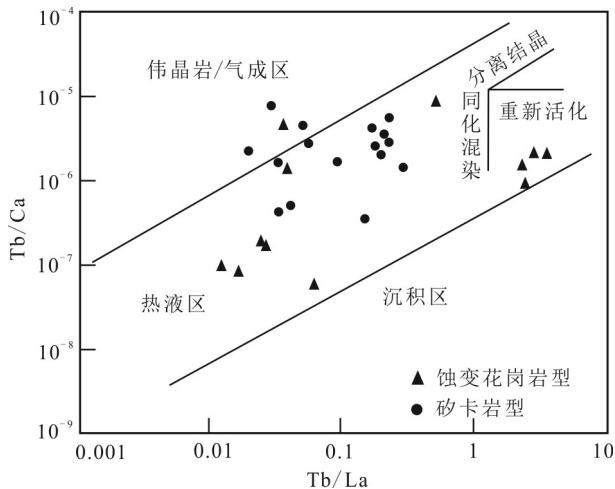


图9 个旧西凹铜-锡多金属矿床萤石Tb/Ca-Tb/La(原子数比)图(底图据 Möller et al.,1976)

Fig.9 Plot of Tb/La-Tb/Ca of fluorites from the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in Gejiu, Yunan(base map after Möller et al.,1976)

Ce^{4+} 存在(沈能平等,2015;吴永涛等,2017)。在还原条件下, Eu^{2+} 具有较大的离子半径而不利于取代 Ca^{2+} 进入到萤石晶格中,导致 Eu^{2+} 与整个稀土体系分离,从而在萤石中形成Eu负异常,而氧化条件下 Ce 易呈+4价, Ce^{4+} 极易水解而脱离热液体系而导致热液体系贫 Ce ,因此,在氧化条件下形成的萤石 Ce 通常呈负异常(彭建堂等,2002;孙祥等,2008;邓明国等,2014;赵振华,2016)。本文蚀变花岗岩型萤石与矽卡岩型萤石 Ce 均为微弱负异常(δCe 为0.56~1.05),显示弱氧化条件特征, Eu 呈现强烈负异常(δEu 为0.01~0.17),显示还原条件特征(表2、表3)。前人研究获得老卡花岗岩体 δEu 为0.01~0.46(程彦博等,2008),因此,本文2种萤石 Eu 负异常可能继承了花岗岩的 Eu 负异常特征,但萤石显示出比花岗岩强烈的 Eu 负异常,结合其 Ce 微弱负异常特征,表明萤石可能形成于氧化→还原过渡的环境。

5.2 Ca的来源

个旧矿集区花岗岩具有高 $w(\text{Pb})$ 值($>17.5 \times 10^{-6}$)、 $w(\text{Th})$ 值($>13.5 \times 10^{-6}$)、 $w(\text{U})$ 值($>5.28 \times 10^{-6}$), $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为中等的负值-6.82~-9.27,与广西大厂超大型矿区95~90 Ma的花岗岩类似,均被认为是上陆壳熔融的产物(Cheng et al.,2010)。最新研究认为,在花岗岩-流体相互作用过程中,萤石的沉淀主要是消

耗了流体中的 Ca (Wang et al.,2021)。本文2类不同产状萤石与老卡等粒花岗岩的稀土元素配分模式相似,而与老卡似斑状花岗岩“右倾”模式不同(图6),可能是成矿溶液对岩体进行了淋滤、萃取,转入萤石中的稀土元素继承了老卡等粒花岗岩的稀土元素配分模式,该类花岗岩很可能是萤石形成的主要物质来源。根据化学溶样法所作微量元素原始地幔标准化蛛网图中,Ta、Zr、Hf、Ti等元素含量低于老卡等粒花岗岩,说明可能在原始流体中这些元素含量并不低,而是这些种元素难以有效取代 Ca^{2+} 以类质同象进入萤石晶格,导致其在萤石中的含量相对很低(黄从俊等,2015)。蚀变花岗岩型萤石 $w(\text{Pb})$ 为($3.09\sim47.4$) $\times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Th})$ 为($1.29\sim22.0$) $\times 10^{-6}$ 、 $w(\text{U})$ 为($0.13\sim13.4$) $\times 10^{-6}$,与老卡等粒花岗岩基本一致,矽卡岩型萤石 $w(\text{Pb})$ 为($0.208\sim48.1$) $\times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Th})$ 为($0.019\sim0.402$) $\times 10^{-6}$ 、 $w(\text{U})$ 为($0.044\sim3.84$) $\times 10^{-6}$,明显低于老卡等粒花岗岩(图5),暗示矽卡岩型萤石 Ca 来源可能不仅仅为岩浆岩。

2类萤石的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 变化明显而 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 保持相对不变(图7a),较低的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (0.02~6.65)含量说明其 I_{Sr} 足够精确,因此,本次所测萤石的Sr-Nd同位素可以有效指示萤石的物质来源。前人获得的个旧花岗岩Nd同位素的 t_{DM} (1488~1584 Ma),Hf同位素的 t_{DM} (1488~1584 Ma)和锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 特征指示区内花岗岩主要来源于中元古代基底岩石,同时可能具有壳幔混合来源(Cheng et al.,2010)。且将2类萤石 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 变化特征与区内岩体、地层对比,蚀变花岗岩型萤石 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 为0.709 53~0.711 47,其比值变化范围小且在近老卡岗岩体 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (0.710 56~0.717 43)范围内。前人研究认为个旧内蚀变带钾化、绢云母化形成过程中析出大量的 Ca^{2+} ,可为岩体内其他含 Ca 矿物形成提供物源(陈守余等,2011),因此,蚀变花岗岩型萤石中的 Ca 主要来自于岩浆岩。矽卡岩型萤石 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 为0.708 70~0.715 53,其比值变化范围较大,呈现出高低2个端员混合特征,而个旧地区个旧组碳酸盐岩 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (0.7077 ± 0.003)较低且较为均一(Cheng et al.,2010),与低端员 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 基本一致,暗示此类成矿流体既有高端员的高分异岩浆流体特征,又具有低端员碳酸盐岩地层的特征。综上表明,老卡等粒花岗岩和碳酸盐岩地层为矽卡岩型萤石形成提供了主要的 Ca ;对于蚀变花岗岩型萤石来说,老卡等粒花岗岩应是其 Ca 的主要来源。

5.3 成矿作用过程

热液矿物中REE的分配模式,主要受晶体化学与溶液中REE络合物稳定性两方面因素的控制(Morgan et al., 1980)。同一期次流体中,LREE常随萤石结晶而进入晶体,流体中REE总量逐渐减少,而Y元素却倾向于与流体中的阴离子结合,一起留在流体中,使得晚期流体中 $w(Y)$ 相对较高,LREE总量相对较低,结晶萤石具有正Y异常特征(Schönenberger et al., 2008)。即同一期次的萤石 $w(Y)$ 越高、LREE总量越低,表明其结晶阶段越晚。本次分析结果显示,2种萤石 $w(Y)$ 与LREE总量在同种分析方法所获结果中均具有相似的变化范围,其均值也较为接近(表1、表3),结合Y/Ho-La/Ho变量图解(图8a),表明蚀变花岗岩型萤石与矽卡岩型萤石为近同期形成。

基于野外地质证据,结合萤石稀土、微量元素和Sr-Nd同位素特征,笔者认为个旧老厂西凹带蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床形成可能存在如下过程:个旧矿集区高分异的含锡花岗岩侵位事件存在2个阶段,早阶段岩浆侵位在老厂西凹带边缘形成似斑状花岗岩,该似斑状花岗岩在接触带并未形成矽卡岩,而是在围岩接触带迅速冷却形成大量张裂隙和构造裂隙,为后期成矿提供流体运移通道和就位空间;晚阶段岩浆侵位形成中-细粒等粒黑云母花岗岩,此时岩浆已经历高度的分异和演化,岩浆热液沿早阶段似斑状花岗岩裂隙充填形成大量含矿石英-电气石脉,同时,两侧形成带状分布的钾化、萤石化、绿泥石化等蚀变,局部流体到达接触带交代形成少量矽卡岩矿化,并在矽卡岩两侧形成沿接触带平缓发育的石英脉。该过程最终形成个旧老厂西凹带蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床,也成为老卡花岗岩岩浆热液成矿系统的重要组成部分。

6 结 论

(1) 个旧老厂矿田西凹带接触带矽卡岩型与岩体内部蚀变花岗岩型萤石可能形成于氧化向还原过渡的环境,且同为岩浆热液作用产物。

(2) 矽卡岩型萤石中Ca来源于老卡等粒花岗岩和碳酸盐岩地层;蚀变花岗岩型萤石中Ca主要来源于老卡等粒花岗岩。

(3) 蚀变花岗岩型萤石与矽卡岩型萤石可能为近同期形成,其中蚀变花岗岩型萤石可能存在两阶段形成。

(4) 结合野外特征及萤石相关地球化学数据分析,老厂西凹带风流山蚀变花岗岩型铜-锡多金属矿床成矿岩浆侵位过程可能存在两阶段,早阶段形成似斑状花岗岩,但是未提供成矿物质来源,晚阶段形成与成矿关系紧密的等粒花岗岩。

致 谢 云锡矿业股份有限公司李彬、王峰等工作人员,国家地质实验测试中心周利敏、李欣蔚老师、孟会明同学为本文完成提供了大量野外及实验方面的帮助,审稿人为本文修改提出了详细且宝贵的意见,在此一并表示衷心感谢!

Reference

- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorite-rich hydrothermal fluids[J]. Contributions Mineralogy Petrology, 119:213-223.
- Cao H W, Zhang S T, Gao Y Z, Ma Y, Zeng Z F, Gao F and Zou H. 2014. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications[J]. Geochimica, 43(2):131-140 (in Chinese with English abstract).
- Cao H W, Zhang S T and Pei Q M. 2015. Survey of tin resources in China[J]. Geological Review, 61(z1): 802-803(in Chinese).
- Cheng Y B, Mao J W, Xie G Q, Chen Y H, Zhao S C, Yang Z X, Zhao H J and Li X Q. 2008. Petrogenesis of the Laochang-Kafang granite in the Gejiu area, Yunnan Province: Constraints from geochemistry and zircon U-Pb dating[J]. Acta Geologica Sinica, 82(11): 1478-1493(in Chinese with English abstract).
- Cheng Y B and Mao J W. 2010. Age and geochemistry of granites in Gejiu area, Yunnan Province, SW China: Constraints on their petrogenesis and tectonic setting[J]. Lithos, 120(3): 258-276.
- Cheng Y B, Mao J W, Chang Z S and Pirajno F. 2013. The origin of the world class tin polymetallic deposits in the Gejiu district, SW China: Constraints from metal zoning characteristics and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology[J]. Ore Geology Reviews, 53: 50-62.
- Cheng Y B, Mao J W, Zhu X K and Wang Y. 2015. Iron isotope fractionation during supergene weathering process and its application to constrain ore genesis in Gaosong deposit, Gejiu district, SW China[J]. Gondwana Research, 27(3): 1283-1291.
- Cheng Y B, Spandler C, Kemp A, Mao J W, Rusk B, Hu Y and Blake K. 2019. Controls on cassiterite (SnO_2) crystallization: Evidence from cathodoluminescence, trace-element chemistry, and geochronology at the Gejiu tin district[J]. American Mineralogist, 104(1): 118-129.
- Chen S Y, Zhao D P, Tong X, Wu J D, Mo G P and Chen X S. 2011. Metallogenetic characteristics western low altered tin-copper polymetallic deposit and its prospecting significance in East part of Gejiu, Yunnan Province[J]. Earth Sciences (Journal of China

- University of Geosciences), 36(2):277-281.
- Deng M G, Lin B X, Liang X W and Li W C. 2014. Geological characteristics of rare earth elements and its indication significance of ore-forming fluid of Luziyuan lead-zinc polymetallic deposit in Yunnan Province[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 32(1): 117-128(in Chinese with English abstract).
- He F P, Wang Z, Fang C, Wang L and Geng X. 2014. Identification and assessment of Sn-polymetallic prospects in the Gejiu western district, Yunnan Province[J]. Journal of Geochemical Exploration, 145: 106-113.
- Huang C J, Wang Z Z and Li Z Q. 2015. Rare earth element geochemistry of fluorite from Lala IOCG deposit in the Southwest margin of Yangtze[J]. Acta Mineralogica Sinica, 35(1): 95-102(in Chinese with English abstract).
- Jia R X, Fang W X and Wei X Y. 2014. Geochemical characteristics and tectonic setting of the granites in Gejiu tin deposit, Yunnan Province[J]. Mineral Exploration, 5(2): 257-266(in Chinese with English abstract).
- Liao S L, Chen S Y, Yao T, Zhao J N, Deng X H and Li P. 2014a. Geochemical characteristics and geological significance of the Xi'ao Cu-Sn polymetallic deposit in the Gejiu area[J]. Geotectonica et Metallogenesis, 38(3): 635-646(in Chinese with English abstract).
- Liao S L, Chen S Y, Deng X H and Li P. 2014b. REE characteristics and significance of granite alteration zone of Xi'ao copper-tin polymetallic deposit in Gejiu area[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 45(5): 1555-1565(in Chinese with English abstract).
- Liao S L, Chen S Y, Deng X H, Li P, Zhao J N and Liao R Y Z. 2014. Fluid inclusion characteristics and geological significance of the Xi'ao copper-tin polymetallic deposit in Gejiu, Yunnan Province [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 79: 455-467.
- Liu X H. 1993. Geological characteristics of Cu-Sn deposit in contact zone of laochangtangziao ore block in Gejiu, Yunnan Province[J]. Mineral Geology of southwest, 7(3):16-25(in Chinese).
- Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, Gao C G, Gao S, Xu J and Chen H H. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 55(15): 1535-1546.
- Li S H. 2017. Geological characteristics and metallogenetic mechanism of Gejiu tin deposit in Yunnan Province[J]. Global Human Geography, (8): 133(in Chinese).
- Lu H D, Huang K and Jiang R Z. 2014. Geological characteristics and metallogenetic model of super-large mineral deposits in Gejiu of Yunnan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 28(2): 143-147+159(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Cheng Y B, Guo C L, Yang Z X and Feng J R. 2008. Gejiu tin polymetallic ore-field: Deposit model and discussion for several points concerned[J]. Acta Geologica Sinica, 82(11): 1455-1467 (in Chinese with English abstract).
- Morgan J W and Wandless G A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: Evidence for crystallographic control[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44: 973-980.
- Möller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor-spar genesis[J]. Mineralium Deposita, 11: 111-116.
- Ouyang H, Peng S L, Gu X Q, Yang B and Shao Y J. 2014. Mineralogical and lithological features and metallogenetic mechanism of the depression zone of Laoka granite in the Gejiu tin-polymetallic ore-field, Yunnan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 28(1): 88-92(in Chinese with English abstract).
- Peng J T, Hu R Z, Qi L and Jiang G H. 2002. REE geochemistry of fluorite from Qinglong antimony deposit and its indicative significance[J]. Earth Science, 37(3): 277-287(in Chinese with English abstract).
- Qin D X, Li Y S, Fan Z G, Chen A B, Tan S C, Hong T, Li L J and Lin X P. 2006. The geochemistry and mineralization evolvement of Gejiu tin ore deposits[J]. Engineering Science, 8(1): 30-39(in Chinese with English abstract).
- Schönenberger J, Köhler J and Markl G. 2008. REE systematics systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland[J]. Chemical Geology, 247(1-2): 16-35.
- Shen N P, Cai J L, Su W C and Dong W D. 2015. Characteristics and source significance of trace element geochemistry of fluorite from Chashan Sb-W deposit in Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 89 (2): 384-391(in Chinese with English abstract).
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: Implication for mantle composition and processes[J]. Geological Society Special Publication, 42(1): 313-345.
- Sun X, Yang Z R, Liu J D, Wang Y C, Wang W W and Xu D D. 2008. Geochemical characteristics of rare earth elements in Yixian fluorite deposit and its indicative significance[J]. Mineral Deposits, 27 (5): 579-586(in Chinese with English abstract).
- Tang S H, Zhu X K, Li J, Wang J H and Yan B. 2010. Separation and isotopic measurement of Sr in rock samples using selective specific resins[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 38(7): 999-1002(in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution[M]. London: Blackwell. 57-72.
- Wang X and Ren M H. 2019. Assessment of the ore-forming process of the Gejiu tin district (South China) [J]. Ore Geology Reviews, 107: 707-734.
- Wang X S, Williams-Jones A E, Hu R Z, Shang L B and Bi X W. 2021. The role of fluorine in granite-related hydrothermal tungsten ore genesis: Results of experiments and modeling[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 292: 170-187.
- Wu Y T, Han R S, Ren T, Zhao D and Zhang X P. 2017. Rare earth element characteristics of fluorite from Maozu lead zinc deposit in northeast Yunnan Province and their indicative significance[J]. Acta Rare Earth Sinica, 35(3): 403-412(in Chinese with English abstract).

- Yang B F, Li B and Wei C. 2016. Ore-controlling factors, metallogenic regularity and prospecting of eastern Laochang deposits, Gejiu mine, Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(4): 479-487(in Chinese with English abstract).
- Zhang J J. 2017. Analysis on metallogenic regularity of tin copper polymetallic ore deposit in Gejiu altered granite type[J]. *World Nonferrous Metals*, (5): 114-115(in Chinese with English abstract).
- Zhao J N, Chen S Y, Zuo R and Carranza E J M. 2011. Mapping complexity of spatial distribution of faults using fractal and multifractal models: Vectoring towards exploration targets[J]. *Computers & geosciences*, 37(12): 1958-1966.
- Zhao J N, Chen S Y and Zuo R G. 2017. Identification and mapping of lithogeochemical signatures using staged factor analysis and fractal / multifractal models[J]. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 17(3): 239-251.
- Zhao Y H, Chen S Y, Huang Y Q, Zhao J N, Tong X and Chen X S. 2019. U-Pb ages, O isotope compositions, raman spectrum, and geochemistry of cassiterites from the Xi'ao copper-tin polymetallic deposit in Gejiu district, Yunnan Province[J]. *Minerals*, 9(4): 212-239.
- Zhao Z H. 2016. Principles of trace element geochemistry[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- 黄从俊, 王奖臻, 李泽琴. 2015. 扬子西南缘拉拉 IOCG 矿床萤石稀土元素地球化学特征[J]. *矿物学报*, 35(1): 95-102.
- 贾润幸, 方维萱, 魏雪燕. 2014. 云南个旧锡矿花岗岩地球化学特征及构造环境研究[J]. *矿产勘查*, 5(2): 257-266.
- 李胜红. 2017. 云南个旧锡矿矿床地质特征与成矿机理研究[J]. *环球人文地理*, (8): 133.
- 廖时理, 陈守余, 姚涛, 赵江南, 邓小虎, 李培. 2014a. 个旧西凹铜-锡多金属矿床地球化学特征及地质意义[J]. *大地构造与成矿学*, 38(3): 635-646.
- 廖时理, 陈守余, 邓小虎, 李培. 2014b. 个旧西凹铜-锡多金属矿床花岗岩蚀变带稀土元素特征及意义[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 45(5): 1555-1565.
- 卢汉堤, 黄凯, 敬荣中. 2014. 云南个旧超大型矿床地质特征及成矿模式[J]. *矿产与地质*, 28(2): 143-147+159.
- 刘新华. 1993. 云南个旧老厂塘子凹矿段接触带铜锡矿床地质特征[J]. *西南矿产地质*, 7(3): 16-25.
- 毛景文, 程彦博, 郭春丽, 杨宗喜, 冯佳睿. 2008. 云南个旧锡矿田: 矿床模型及若干问题讨论[J]. *地质学报*, 82(11): 1455-1467.
- 欧阳恒, 彭省临, 谷湘平, 杨斌, 邵拥军. 2014. 个旧老卡岩体凹陷带岩矿特征与成矿机理分析[J]. *矿产与地质*, 28(1): 88-92.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 蒋国豪. 2002. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. *地质科学*, 37(3): 277-287.
- 秦德先, 黎应书, 范柱国, 陈爱兵, 谈树成, 洪托, 李连举, 林小平. 2006. 个旧锡矿地球化学及成矿作用演化[J]. *中国工程科学*, 8(1): 30-39.
- 沈能平, 蔡佳丽, 苏文超, 董文斗. 2015. 广西茶山锑钨矿床萤石微量元素地球化学特征及其源区意义[J]. *地质学报*, 89(2): 384-391.
- 孙祥, 杨子荣, 刘敬党, 王永春, 王文武, 徐大地. 2008. 义县萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. *矿床地质*, 27(5): 579-586.
- 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 王进辉, 闫斌. 2010. 利用锶特效树脂分离富集岩石样品中的锶及测定⁸⁷Sr/⁸⁶Sr[J]. *分析化学*, 38(7): 999-1002.
- 吴永涛, 韩润生, 任涛, 赵冻, 张小培. 2017. 滇东北矿集区茂租铅锌矿床萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. *中国稀土学报*, 35(3): 403-412.
- 杨宝富, 李彬, 魏超. 2016. 个旧老厂矿田东部矿床控矿因素、成矿规律及找矿预测[J]. *矿物学报*, 36(4): 479-487.
- 张建军. 2017. 个旧风流山蚀变花岗岩型锡铜多金属矿成矿规律浅析[J]. *世界有色金属*, (5): 114-115.
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社.

附中文参考文献

- 曹华文, 张寿庭, 高永璋, 马莹, 曾昭法, 高峰, 邹灏. 2014. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. *地球化学*, 43(2): 131-140.
- 曹华文, 张寿庭, 裴秋明. 2015. 中国锡矿资源概况[J]. *地质论评*, 61(z1): 802-803.
- 程彦博, 毛景文, 谢桂青, 陈懋弘, 赵财胜, 杨宗喜, 赵海杰, 李向前. 2008. 云南个旧老厂-卡房花岗岩体成因: 锌石 U-Pb 年代学和岩石地球化学约束[J]. *地质学报*, 82(11): 1478-1493.
- 陈守余, 赵鹏大, 童祥, 武俊德, 莫国培, 陈兴寿. 2011. 个旧东区蚀变花岗岩型锡铜多金属矿床成矿特征及找矿意义[J]. *地球科学(中国地质大学学报)*, 36(2): 277-281.
- 邓明国, 林冰霞, 梁徐文, 李文昌. 2014. 云南镇康芦子园铅锌多金属矿床稀土元素地球化学特征及意义[J]. *中国稀土学报*, 32(1): 117-128.