

湖南黄沙坪钨钼多金属矿床矽卡岩地球化学特征及其地质意义

齐钊宇¹ 张 志^{1,2} 祝新友³

李永胜¹ 甄世民¹ 公凡影¹ 巩小栋¹ 何 鹏¹

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 3. 北京矿产地质研究院, 北京 100012)

摘要:湖南黄沙坪钨钼多金属矿床位于中国南岭成矿带中段, 是一个以矽卡岩型为主的多金属矿床。对矿床内矽卡岩、围岩(灰岩、大理岩)和与矽卡岩形成相关的花岗斑岩岩体进行地球化学分析表明: 在主量元素方面, Fe、Al、Mg、Si 等元素在花岗斑岩与矽卡岩中发生了迁入迁出, 矽卡岩 SiO₂ 含量与 MgO、MnO、CaO、Fe₂O₃+FeO 含量呈线性递减的关系; 在稀土元素方面, 矽卡岩具有明显的 LREE 富集, HREE 亏损, 发育有明显的 Eu 负异常。花岗斑岩具有与矽卡岩相同的 REE 配分模式, 其成岩年龄也与矽卡岩型辉钼矿的 Re-Os 同位素年龄 (158.4±1.3 Ma) 相一致, 说明两者在成因上具有一定联系。同时根据矿床内矽卡岩几乎不发育 Ce 异常, 说明形成矽卡岩的流体中没有海水的混合。结合矿床内不同岩石的地球化学特征, 强烈的轻、重稀土分异, 明显的 Eu 负异常, 推测黄沙坪地区矽卡岩是由岩浆热液流体的接触交代作用形成的。

关键词:地球化学; Eu 异常; 接触交代; 矽卡岩; 黄沙坪; 南岭

中图分类号: P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2012)02-0338-11

矽卡岩型矿床是中国南岭成矿带中重要的矿床类型之一, 也是中国钨、锡、铋、钼、铁、铜等矿产的重要来源。传统观点认为矽卡岩型矿床通常是由于侵入体和碳酸盐岩发生交代变质作用, 在两者的接触带附近或是沿着断裂产出, 主要强调侵入岩与钙质围岩两种化学性质不平衡介质间的接触交代作用^[1,2]。经过长期的发展研究, 矽卡岩的成岩成矿理论演变出多种成因观点, 主要有岩浆热液成因、岩浆成因说^[3]、区域变质成因说以及混合岩化成因说^[4-6]。

黄沙坪钨钼多金属矿床是一座老矿山, 早在唐代就被开发利用。随着近年来学者对南岭成矿带的研究, 对黄沙坪钨钼多金属矿床成因及演化也取得了一系列的认识。主要认识有: 冶金地质研究所提出本区的成矿与次火山运动有关, 其找矿方向是寻找隐

伏岩体与有利构造部位; 并从矿床地球化学特征、爆裂温度与同位素地球化学方面进行了研究, 明确了矿化与围岩的关系和提出了成矿物质来源于花岗斑岩的观点, 并从地球化学特征方面提出了找矿方向^[7]。

本次研究通过对黄沙坪矿床内大理岩、灰岩、矽卡岩和与矽卡岩相关的花岗斑岩进行地球化学研究和辉钼矿 Re-Os 同位素定年研究, 揭示矽卡岩在成岩、成矿过程中各种元素在不同岩性之间的变化特征和成矿时代, 并在此基础上讨论矽卡岩地质特征及矿床的成因。

1 成矿地质特征

黄沙坪多金属矿床位于南岭构造带中段北缘, 是南岭铅锌多金属成矿带的一个重要组成单元。其

收稿日期: 2011-08-02; 改回日期: 2011-10-31

基金项目: 全国危机矿山接替资源找矿项目“湘南—粤北地区锡钨多金属矿床成矿规律总结研究”(20089927)资助。

作者简介: 齐钊宇, 男, 1986 年生, 硕士生, 矿产普查与勘探专业; E-mail: qifanyu@163.com。

通讯作者: 张志, 男, 工程师, 博士生, 从事矿床学研究; E-mail: zhangzhi811@163.com。

大地构造位置处在湖南千里山—柿竹园、骑田岭—新田岭、水口山—康家湾以及香花岭—芙蓉永春铅锌钨钼锡铋铜金银多金属成矿省或矿集区的中心部位(图 1)。大地构造上处于耒阳—临武南北向构造带与郴州—临武断裂带的交汇部位。区内构造变形强烈,经历了加里东运动、海西运动、印支运动、燕山运动为主的多次构造活动。构造线总体方向以 NE—NNE 向为主,褶皱发育于各时代地层中。

本区出露地层主要为上古生界泥盆系上统及石炭系下统(图 2-A)。矿区地层从老到新为:泥盆上统锡矿山组,下石炭统孟公坳组、上石碇子组、测水组及梓门桥组。其中铅锌矿主要赋存于石碇子组灰岩和测水组砂页岩中,梓门桥组白云岩中也有些小矿体或矿化,而钨、锡、钼矿体则赋存于矽卡岩中。

花岗斑岩群与灰岩接触形成较强的矽卡岩带,为黄沙坪矿区最重要的成矿母岩之一,矿区内钨、

钼、铜、铁矿体即赋存于岩体接触带矽卡岩带之中(图 2-B)。该岩体隐伏于矿区东南部 F_1 、 F_2 断层之间,是多个花岗斑岩体组成的岩体群。矽卡岩化主要发育于岩体上盘与灰岩的接触带,有一定的分带性,自岩体向外依次为:透辉石—钙铁辉石矽卡岩磁铁矿带—次透辉石钙铁辉石—石榴子石磁铁矿带—石榴子石矽卡岩带。花岗斑岩上盘的矽卡岩分上下两层,上层主要为铁矿,下层则为钨、锡、钼、铋矿;花岗斑岩下盘接触带中,也有一定的矽卡岩分布,但发育程度较差。

2 岩体地质特征与样品的采集

黄沙坪矿区岩浆岩分布极为广泛,有英安斑岩、石英斑岩、花岗斑岩等。石英斑岩,分布于观音打座和宝岭一带,与围岩一般呈侵入接触关系,并可见到接触破碎带,亦有呈断层接触者,侵入的最新地层为

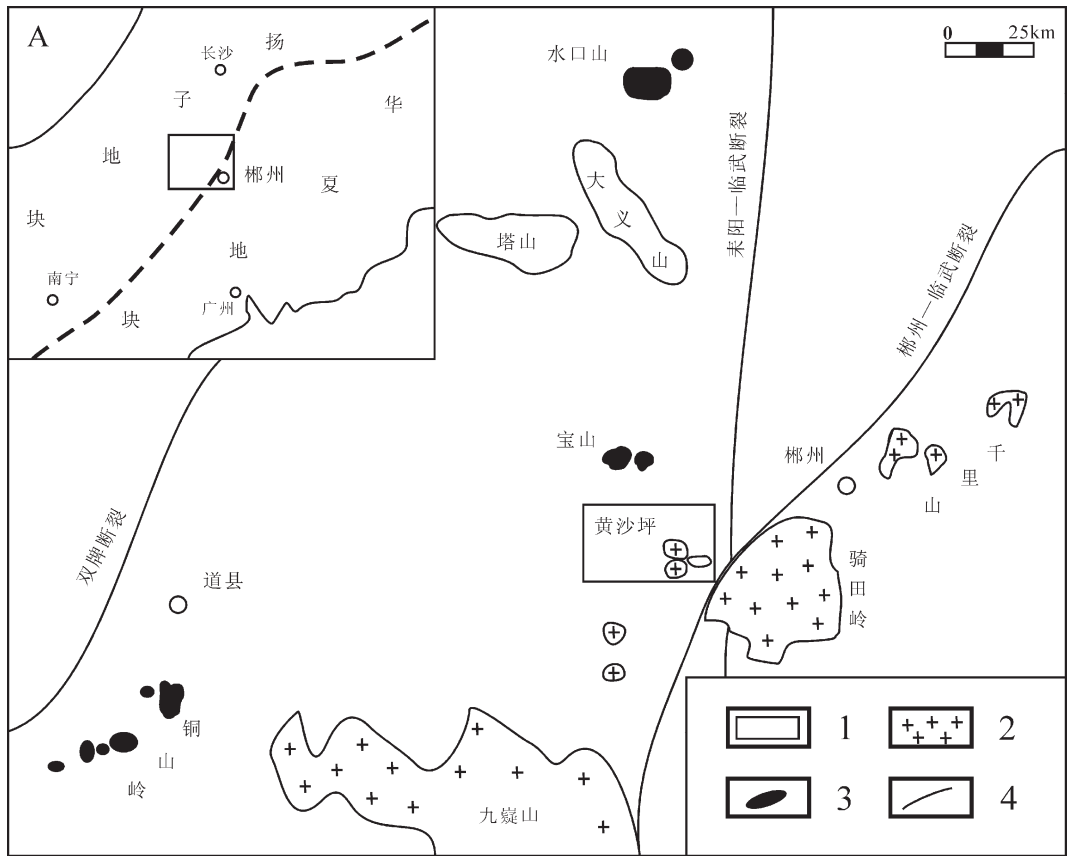


图 1 黄沙坪多金属矿床构造位置图(据姚军明修编,2005)

1—研究区域;2—花岗岩体;3—花岗闪长质岩体;4—断层

Fig.1 Regional tectonic position of the Huangshaping polymetallic ore deposit (modified after Yao Junming, 2005)

1—Study area; 2—Granite; 3—Granodiorite; 4—Fault

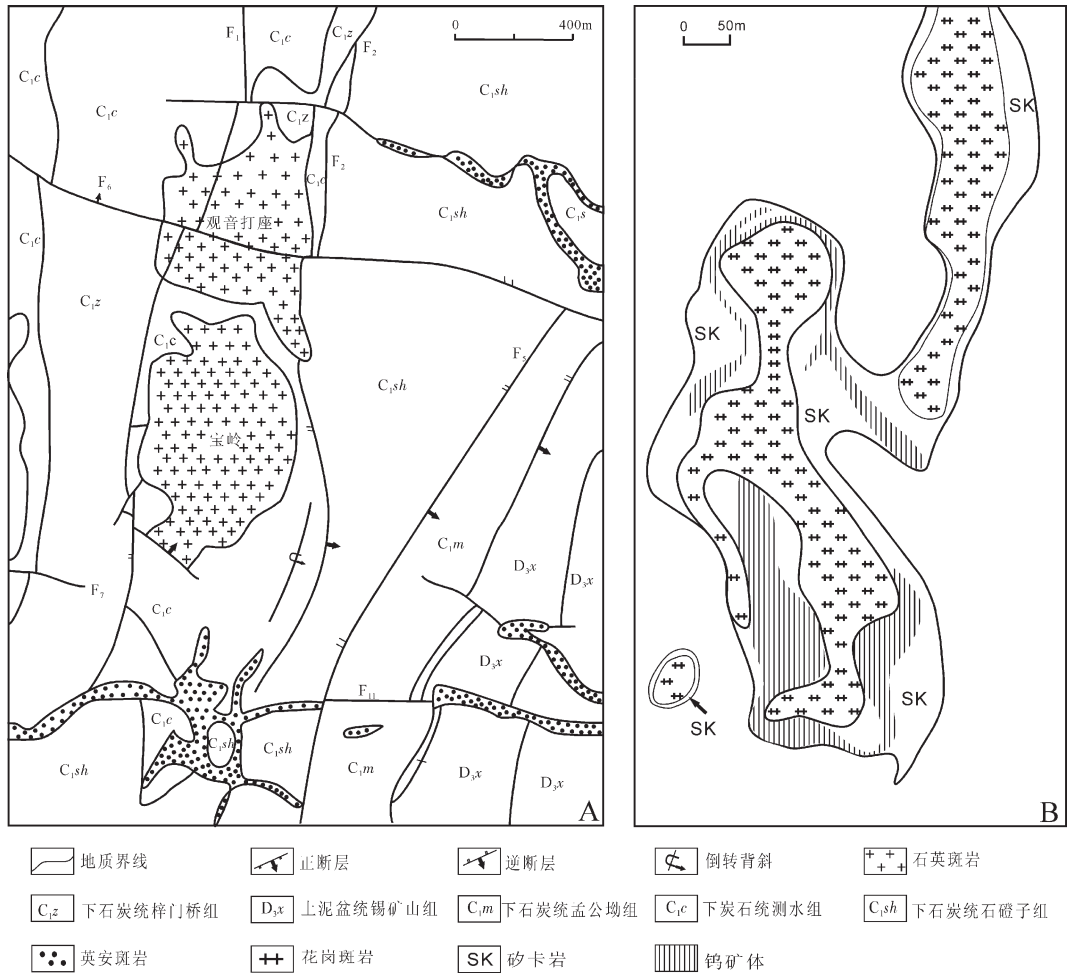


图2 黄沙坪多金属矿床地质构造简图(A)(据钟正春 1996, 修编)与黄沙坪-56中段地质简图(B)
 Fig. 2 Geological tectonic sketch map of the Huangshaping polymetallic ore deposit (A) (modified after Zhong Zhengchun, 1996) and geological map of -56 m level (B)

梓门桥组白云岩,由地表互不相连的2个岩体组成。花岗斑岩为隐伏岩体,与矿化关系密切,分布于矿区东南隅,是由多个岩体组成的岩体群,主要分布在F1断层上盘,与围岩呈侵入接触,侵入的最新地层为石磴子组灰岩。而前人所认知的花斑岩,可能是花岗斑岩的一种,只是由于侵位深度不同而形成的。钟正春(1996)^[8]认为区内花岗斑岩是多金属矿的主要成矿源岩,而石英斑岩则是区内斑岩铜矿的成矿岩体。

本次研究所采集的矽卡岩、花岗斑岩、灰岩与大理岩样品均采自钻孔岩心;辉钼矿除样品HSP-129-11采自钻孔岩心外,其余样品均采自坑道。其中,样品HSC-16,19,31采自20中段;样品HSC-25,28采自56中段;样品HSC-32采自-16中段。9件矽卡岩中均含有不同程度的磁铁矿矿化,部分样

品含白钨矿矿化;部分花岗斑岩样品有轻微蚀变。

本次研究工作对黄沙坪矿区内广泛分布的矽卡岩样品9件、大理岩和灰岩样品共4件以及与矽卡岩相关的花岗斑岩岩体样品5件进行了全岩主量元素和稀土微量元素的地球化学测试和分析。上述样品的测试工作在核工业北京地质研究院实验室完成,其中全岩主量元素分析测试采用的X-射线荧光光谱法(XRF),分析误差优于5%;微量元素测定采用ICP-MS法,当元素含量大于 10×10^{-6} 时,误差小于10%。

本文年龄测试在中国地质科学院国家地质实验测试中心Re-Os同位素实验室完成。实验采用美国TJA公司生产的电感耦合等离子体质谱仪TJA X-series ICP-MS测定同位素比值。对于Re-Os含量很低的样品采用美国热电公司(Thermo Fisher

Scientific) 生产的高分辨电感耦合等离子体质谱仪 HR-ICP-MS Element 2 进行测量。对于 Re: 选择质量数 185、187, 用 190 监测 Os。对于 Os: 选择质量数为 186、187、188、189、190、192。用 185 监测 Re。测试方法详见文献[9-18]。

岩石地球化学(主、微量元素)分析测试结果见表 1~2。

3 元素地球化学特征

3.1 主量元素特征

根据黄沙坪矿区内的矽卡岩、花岗斑岩、大理岩和灰岩(以下将大理岩和灰岩统称为围岩)的主量元素数据(表 1~2)可知,黄沙坪地区的矽卡岩主要由富含钙、铁、镁的硅酸盐矿物组成,含有少量的锰和铝的矿物。由 SiO_2 与 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 + FeO 、 MnO 、 CaO 等元素的谐变图(图 3)及分析测试数据结果可知,在交代作用过程中,当形成矽卡岩时,原岩(花岗斑岩)中的 Fe、Mn、Mg、Ca、Ti 等元素大量被流体带出。流体与原岩的接触部位发生交代作用,形成了石榴子石、透辉石等矽卡岩矿物。由图 3 可以看出,矽卡岩 SiO_2 含量与 MgO 、 MnO 、 CaO 、 Fe_2O_3 + FeO 均呈线性递减的关系。矽卡岩中的 TiO_2 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 的百分含量较低,而 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 + FeO 、 Al_2O_3 的百分比含量较高。

3.2 稀土、微量元素特征

由样品的微量元素分析结果(表 1~2)及球粒陨石标准化 REE 分布图(图 4)可知,9 件矽卡岩样品的稀土元素含量变化范围较大, $\Sigma\text{REE}=45.14\times 10^{-6}\sim 302.08\times 10^{-6}$, 平均为 121.97×10^{-6} ; 富集轻稀土元素, LREE/HREE 值为 2.35~13.60; $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 为 1.21~11.79; 轻稀土元素组有分异现象, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为 1.27~4.41; $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 0.54~1.02; 9 件矽卡岩样品都有明显的 Eu 负异常, δEu 为 0.003~0.08; 9 件样品均有较弱的 Ce 正异常, δCe 为 1.03~1.13。5 件花岗斑岩岩体样品的稀土元素含量变化范围在 $150.19\times 10^{-6}\sim 339.37\times 10^{-6}$, 平均为 269.61×10^{-6} ; 富集轻稀土元素, LREE/HREE 值为 1.3~3.44; $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 为 0.61~2.23; 轻稀土元素组有较弱的分异现象, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为 1.14~2.32; $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 0.44~0.81; 5 件花岗斑岩样品都有明显的 Eu 负异常, δEu 为 0.003~0.04; 4 件花岗斑岩样品有较弱的 Ce 正异常, δCe 为 1.02~1.03。4 件围岩样品的稀土元素含量变

化范围为 $3.95\times 10^{-6}\sim 12.06\times 10^{-6}$, 平均 8.76×10^{-6} ; 富集轻稀土元素, LREE/HREE 值为 4.96~8.32; $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ 为 4.47~11.24; 轻稀土元素组有分异现象, $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 值为 3.58~5.04; $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 1.07~1.64; 3 件围岩样品都有较弱的 Eu 负异常, δEu 在 0.48~0.58; 4 件围岩样品均有较弱的 Ce 负异常, δCe 为 0.81~0.93。

总体上,矽卡岩、花岗斑岩岩体和围岩均以富集 LREE 为特点,矽卡岩 LREE 和 HREE 分异较为明显,而围岩和岩体具有较弱的 LREE 和 HREE 分异。矽卡岩与花岗斑岩岩体具有明显的 Eu 负异常,两者具有相似的 REE 配分型式。通常交代成因的矽卡岩 REE 配分模式要受到岩体、碳酸盐地层及流体中 REE 丰度和分配的控制,这种相似的配分模式说明矽卡岩与花岗斑岩岩体在成因上具有一定联系。

在微量元素的含量上,矽卡岩与原岩有着相近的微量元素含量,两者均富集 Rb、U、Th 等元素,贫 Ba、Sr、P 等元素;而围岩则相对富集 Rb、Sr、Th 等元素,贫 Ba、P 等元素;岩体与矽卡岩 Ba、Sr、Eu 等元素变现为强烈亏损,而 Rb、(U+Th)、(Zr+Hf+Sm)、(Dy+Ho+Y+Yb+Lu)显著富集,说明其岩浆演化程度高。微量元素比值也显示出它们经历了高度分异演化,花岗岩的 Zr/Hf 变化为 10.32~26.92, Nb/Ta 变化在 4.99~19.99, 都明显低于正常花岗岩的对应值。K 的含量稳定在 3.73%~5.99%, 而 Rb 的含量则在 $465\times 10^{-6}\sim 1084\times 10^{-6}$, K/Rb 变化在 38.34~128.84, 表明岩石可能经历了不同程度的结晶分异作用。

4 成矿年代学研究

4.1 Re-Os 同位素年代学研究

从辉钼矿的 Re-Os 同位素分析结果(表 3)可以看出,辉钼矿中 Re 的含量为 $1.241\sim 8.718\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{187}Re 的含量为 $0.7800\sim 5.479\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ^{187}Os 的含量为 $2.029\sim 14.50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 模式年龄为 155.9~159.2 Ma, 在误差范围内是一致的。用 Isoplot 软件计算了 7 个样品的等时线年龄和模式年龄的加权平均值(图 5), 结果为 $(158.4\pm 1.3)\text{Ma}$ 和 $(157.35\pm 0.93)\text{Ma}$, 两者在误差范围内是一致的^[19,20]。从 MSWD 值及拟合概率来看, 其等时线年龄及加权模式年龄都是可靠的。等时线的截距为 -0.032 ± 0.030 , 接近 0 点, 说明辉钼矿中不存在普俄, ^{187}Os 都是 ^{187}Re 的衰变产物, 这符合计算模式年龄的条件, 也说明所获得的模式年龄是有效的。

表 1 黄沙坪钨钼多金属矿床矽卡岩主微量元素分析结果

Table 1 Major and trace elements of skarn in the Huangshaping W-Mo polymetallic deposit

样品号	HSP3-6	HSP3-7	HSP3-11	HSP3-13	HSP3-15	HSP3-16	HSP3-19	HSP3-21	HSP3-23
SiO ₂	43.94	76.2	39.4	28.77	53.5	64.64	32.4	81.37	87.18
Al ₂ O ₃	4.08	1	2.54	2.6	2.49	1.1	2.96	1.09	0.56
Fe ₂ O ₃	15.8	3.11	21.11	27.5	15.22	13.46	34.84	5.91	0.81
FeO	6	2.5	7.45	10.1	9.1	5.05	14.9	4.45	0.6
MgO	1.23	0.2	1.43	3.71	1.34	0.5	1.45	0.58	0.093
CaO	25.58	12.32	24.61	25.43	15.86	12.21	18.03	3.87	6.02
Na ₂ O	0.52	0.19	0.21	0.17	0.096	0.053	0.068	0.079	0.076
K ₂ O	1.1	0.39	1.1	0.68	1.1	0.2	1.26	0.16	0.12
MnO	0.66	0.27	0.53	0.93	0.34	0.4	0.8	0.38	0.15
TiO ₂	0.17	<0.004	0.014	0.048	0.043	<0.004	0.005	0.029	0.036
P ₂ O ₅	0.022	0.015	0.016	0.02	0.012	0.012	0.012	0.016	0.019
LOI	5.45	4.79	7.64	9.35	9.06	7.08	7.92	5.71	3.45
Total	99.102		98.41	99.958	99.101		106.725	97.934	95.664
Ba	4.11	2.11	4.04	10.1	4.25	4.65	6.62	8.66	2.53
Rb	248	70.9	607	390	786	88.3	654	69.6	22.6
Sr	16.9	10.5	13.6	99.6	15.2	18	13.1	22.7	18.3
Y	15.5	85.3	5	3.07	5.51	4.94	4.46	7.26	148
Zr	58.5	6.15	8.68	20.2	13.6	2.1	12.5	2.82	2.44
Nb	28.2	0.304	5.23	4.2	6.76	0.885	8.61	0.459	0.864
Cs	4.43	0.123	14.1	10	19.5	2.21	18.3	0.464	0.041
La	21.1	28	22.2	9.68	12	8.87	12.7	14.4	38.5
Ce	53.9	74.7	53.6	21.2	27.3	23	35.2	34.9	95.4
Pr	6.98	10.8	6.29	2.41	3.43	2.96	4.58	4.06	13
Nd	24.9	40.6	17.1	6.97	10	9.66	12.2	11.5	50.4
Sm	6.17	14.2	3.25	1.44	2.79	2.91	2.58	2.62	16.8
Eu	0.098	0.039	0.068	0.069	0.024	0.013	0.017	0.011	0.018
Gd	4.02	12.3	1.84	0.794	1.61	1.69	1.33	1.69	16.9
Tb	0.828	3.09	0.363	0.164	0.44	0.426	0.264	0.369	3.93
Dy	4.64	19.9	2	0.949	2.83	2.62	1.58	2.12	24.5
Ho	0.707	3.53	0.304	0.142	0.398	0.382	0.247	0.358	4.29
Er	2.24	11.7	0.974	0.461	1.34	1.3	0.773	1.12	14.5
Tm	0.433	2.29	0.197	0.081	0.293	0.272	0.178	0.225	2.59
Yb	3.25	16.4	1.62	0.69	2.45	2.13	1.52	1.79	18.5
Lu	0.475	2.49	0.239	0.088	0.368	0.327	0.225	0.27	2.75
Hf	28.3	14.3	20.3	19.1	20	7.6	14.4	13.3	17.8
Ta	4.34	0.042	0.181	0.117	3.32	0.015	0.344	0.995	0.371
Th	6.62	5.65	3.92	1.61	1.67	0.816	1.74	2.99	5.45
U	6.25	3.65	5.81	3.81	4.15	1.73	3.04	5.38	5.2
LREE	113.15	168.34	102.51	41.77	55.54	47.41	67.28	67.49	214.12
HREE	16.59	71.70	7.54	3.37	9.73	9.15	6.12	7.94	87.96
LREE/HREE	6.82	2.35	13.60	12.40	5.71	5.18	11.00	8.50	2.43
ΣREE	129.74	240.04	110.05	45.14	65.27	56.56	73.39	75.43	302.08
(La/Lu) _N	4.76	1.21	9.95	11.79	3.49	2.91	6.05	5.72	1.50
(La/Sm) _N	2.21	1.27	4.41	4.34	2.78	1.97	3.18	3.55	1.48
(Gd/Yb) _N	1.02	0.62	0.94	0.95	0.54	0.66	0.72	0.78	0.76
δ Eu	0.06	0.01	0.08	0.18	0.03	0.02	0.03	0.01	0.003
δ Ce	1.08	1.05	1.10	1.05	1.03	1.10	1.13	1.10	1.04

注:主量元素单位为%,微量元素单位为 10⁻⁶。

表 2 黄沙坪钨钼多金属矿床岩体、围岩主微量元素分析结果

Table 2 Major and trace elements of rock mass and wall rocks in the Huangshaping W-Mo polymetallic deposit

样品号	HSP3-2	HSP3-3	HSP3-9	HSP3-41	HSP4-7	HSP3-34	HSP3-35	HSP4-11	HSP4-12
岩性	花岗斑岩	花岗斑岩	花岗斑岩	花岗斑岩	花岗斑岩	灰岩	大理岩	大理岩	灰岩
SiO ₂	72.73	73.39	76.51	75.23	71.82	4.67	1.06	3.02	1.98
Al ₂ O ₃	13.56	13.2	11.5	12.96	13.28	1.51	0.094	0.25	0.26
Fe ₂ O ₃	2.16	2.42	1.66	0.95	1.1	2.58	0.84	3.42	4.04
FeO	1.9	2	1.4	0.85	0.8	1.2	0.35	2.5	1.9
MgO	0.29	0.23	0.42	0.026	0.34	19.48	1.06	3.74	0.89
CaO	0.9	0.95	1.25	0.7	3.29	31.73	53.86	47.23	53.24
Na ₂ O	2.83	2.59	0.3	4.71	2.16	0.12	0.053	0.13	0.12
K ₂ O	5.15	4.81	4.5	5.08	7.22	0.4	0.023	0.026	0.031
MnO	0.1	0.11	0.08	0.04	0.02	0.17	0.15	0.21	0.42
TiO ₂	0.02	0.018	0.018	0.028	0.056	0.068	<0.004	<0.004	0.011
P ₂ O ₅	0.008	0.01	0.01	0.009	0.015	0.013	0.008	0.009	0.009
LOI	1.96	2.01	3.37	<0.10	0.49	38.6	42.33	41.41	38.45
Total	99.648	99.728	97.648	100.583	100.101	61.941			62.901
Ba	4.78	5.04	26	2.31	25.1	4.59	1.73	2.38	3.11
Rb	1084	921	974	524	465	63.7	3.38	0.56	2.24
Sr	21.9	22.4	35.6	5.82	31.2	414	154	114	109
Y	152	133	109	138	40.1	1.48	0.649	2.86	2.05
Zr	286	256	225	194	280	20.2	1.62	1.61	5.77
Nb	91.6	93.9	84.2	72.4	45.1	1.18	0.47	0.146	0.14
Cs	38.5	34.5	26	12	7.25	2.43	0.291	0.159	0.19
La	19.2	18.3	15.2	15.4	18.2	1.56	0.734	1.75	1.58
Ce	47.1	44.6	36.7	37.7	38.7	3.19	1.37	3.42	2.86
Pr	6.66	6.2	5.01	5.32	4.79	0.441	0.191	0.451	0.458
Nd	27.6	26.3	21	22.7	18.5	1.27	0.542	1.66	1.35
Sm	10.2	10.4	7.03	8.6	5.07	0.277	0.094	0.316	0.22
Eu	0.012	0.016	0.013	0.009	0.06	0.048	0.015	0.063	0.102
Gd	12	11.3	8.49	11.3	4.9	0.285	0.097	0.346	0.292
Tb	3.01	2.76	2.13	2.81	1.06	0.047	0.015	0.064	0.048
Dy	20.2	18.6	15.6	18.9	6.68	0.267	0.074	0.434	0.296
Ho	4.21	3.62	3.33	3.69	1.31	0.046	0.024	0.083	0.063
Er	14.2	11.8	11.8	12.9	4.16	0.174	0.054	0.285	0.167
Tm	2.57	2.02	2.33	2.19	0.757	0.031	0.008	0.044	0.021
Yb	17.6	14.4	15.9	14.9	5.03	0.199	0.075	0.245	0.147
Lu	2.81	2.25	2.67	2.3	0.873	0.034	0.007	0.042	0.019
Hf	18.4	17.5	20.4	18.8	10.4	0.598	0.89	0.056	3.78
Ta	16	18.8	13.5	6.59	4.97	0.087	0.342	0.004	0.152
Th	42.3	44.3	36.7	42.7	38.3	0.646	0.123	0.058	0.23
U	29	31.2	23.1	26.2	15.3	1.64	1.09	0.953	2.3
LREE	110.77	105.82	84.95	89.73	85.32	6.79	2.95	7.66	6.57
HREE	76.60	66.75	62.25	68.99	24.77	1.08	0.35	1.54	1.05
LREE/HREE	1.45	1.59	1.36	1.30	3.44	6.27	8.32	4.96	6.24
ΣREE	339.37	305.57	256.20	296.72	150.19	9.35	3.95	12.06	9.67
(La/Lu) _N	0.73	0.87	0.61	0.72	2.23	4.92	11.24	4.47	8.91
(La/Sm) _N	1.22	1.14	1.40	1.16	2.32	3.64	5.04	3.58	4.64
(Gd/Yb) _N	0.56	0.65	0.44	0.63	0.81	1.18	1.07	1.17	1.64
δ Eu	0.003	0.004	0.01	0.003	0.04	0.52	0.48	0.58	1.23
δ Ce	1.02	1.02	1.03	1.02	0.99	0.93	0.88	0.92	0.81

注:主量元素单位为%,微量元素单位为 10⁻⁶。

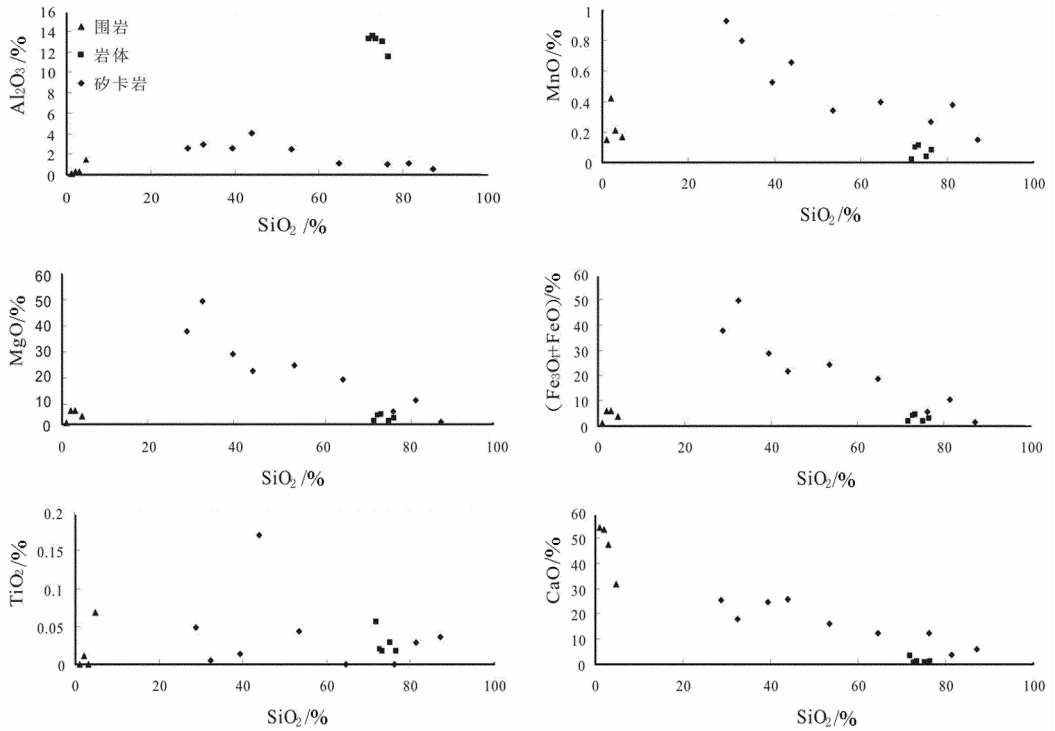


图3 黄沙坪多金属矿床矽卡岩谐变图解

Fig.3 Correlation of skarn composition in the Huangshaping polymetallic deposit

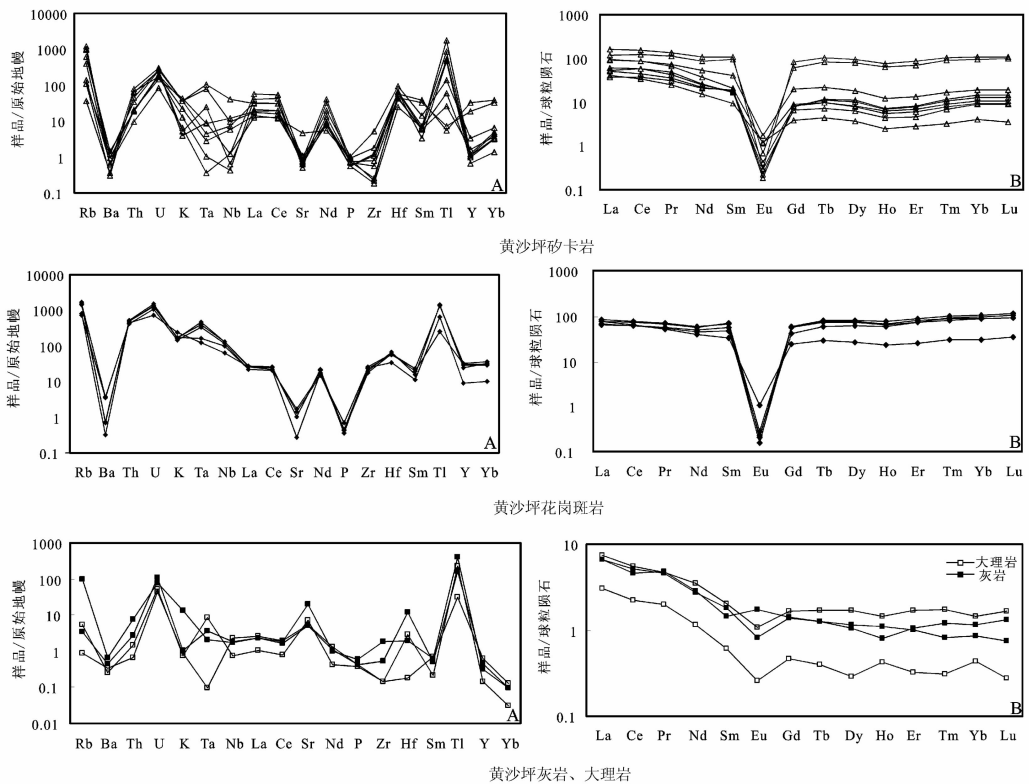


图4 黄沙坪矽卡岩、花岗斑岩、灰岩和大理岩原始地幔标准化蛛网图(A)和稀土球粒陨石标准化配分图(B)

Fig.4 Primitive-mantle normalized spider diagrams of trace elements (A) and chondrite normalized REE patterns (B) of skarn, granite porphyry, limestone and marble from Huangshaping

表 3 黄沙坪多金属矿中辉钼矿 Re-Os 同位素数据

Table 3 Re-Os isotope composition of molybdenite in skarn from the Huangshaping polymetallic deposit

原样名	$w_{(Re)} / (\mu g \cdot g^{-1})$		$w_{(Os)} / (ng \cdot g^{-1})$		$w(^{187}Re) / (\mu g \cdot g^{-1})$		$w(^{187}Re) / (ng \cdot g^{-1})$		模式年龄/Ma	
	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度
HSC-28	2.702	0.039	0.0048	0.0008	1.698	0.024	4.427	0.043	156.3	3.0
HSP-129-11	1.639	0.023	0.0160	0.0006	1.030	0.014	2.701	0.024	157.2	2.9
HSC-16	8.718	0.092	0.0062	0.0044	5.479	0.058	14.50	0.12	158.7	2.5
HSC-19	6.113	0.057	0.0015	0.0008	3.842	0.036	10.07	0.09	157.1	2.4
HSC-25	7.477	0.058	0.0003	0.0015	4.700	0.036	12.48	0.11	159.2	2.3
HSC-31	7.372	0.087	0.0140	0.0021	4.634	0.054	12.12	0.10	156.8	2.6
HSC-32	1.241	0.010	0.0118	0.0021	0.7800	0.0061	2.029	0.016	155.9	2.2

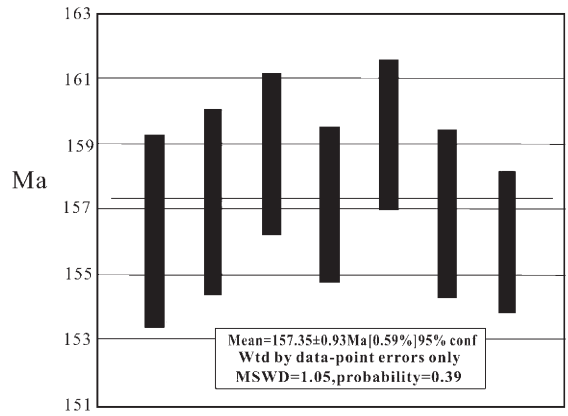
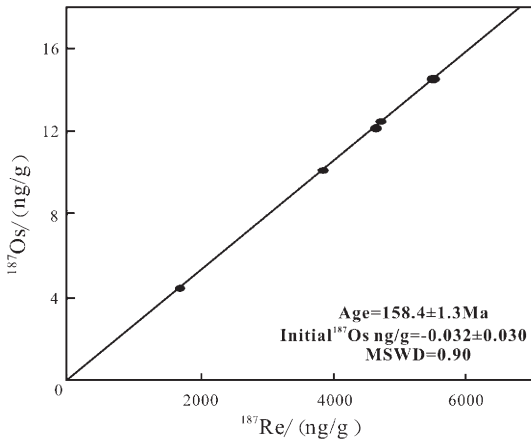


图 5 湖南黄沙坪矿床中辉钼矿 Re-Os 同位素等时线与年龄加权平均值图

Fig.5 Isochron diagram and weight average of model age of Re-Os isotope for molybdenite in skarn from the Huangshaping polymetallic deposit

4.2 黄沙坪多金属矿床的成岩、成矿时代

前人对黄沙坪多金属矿床进行了较为细致的年代学研究,获得了一批有价值的年龄数据。如表 4 所示,黄沙坪的成岩年代数据较分散,而辉钼矿的成矿年龄均较接近。这与测试所用方法和当时的技术条件有很大关系。由于黄沙坪花岗斑岩测年数据较离散,因此黄沙坪花岗岩的形成年龄还有待进一步的年龄数据来进行验证。由姚军明等^[20]LA-ICP-MS 锆石定年结果基本可以反映黄沙坪花岗斑岩的成岩年龄为 152~161 Ma。而黄沙坪辉钼矿的 Re-Os 同位素年龄却有较高的集中区间,所以基本可以确定黄沙坪的成矿年龄在 153.8~159.4 Ma。

5 讨论与结论

5.1 矽卡岩、花岗斑岩稀土模式成因

稀土元素作为具有相近的电价和离子半径以及相似的地球化学行为的元素组,其在岩浆作用体系中矿物或矿物-熔体之间的分配行为主要受晶体场控制,因此,长期以来被广泛应用于与岩浆作用有关的成岩成矿地球化学过程的示踪。

本次研究对黄沙坪矿床内含矿矽卡岩以及有关岩石稀土元素测试结果显示,黄沙坪矿床内矽卡岩的 ΣREE 平均值为 121.97×10^{-6} , Eu 平均值为 0.046,这与典型热液交代矽卡岩的稀土元素特征

表 4 黄沙坪多金属矿床成岩、成矿年龄统计
Table 4 Statistics of diagenetic age and mineralization age of the Huangshaping polymetallic deposit

黄沙坪多金属矿床成岩时代表				
序号	测试对象	测试方法	年龄值/Ma	资料来源
1	花岗斑岩(锆石)	LA-ICPMS 锆石	161.6±1.1	[21]
2	花岗斑岩(长石)	K-Ar	118.4	[22]
3	花岗斑岩(黑云母)	K-Ar	163	[23]
4	花岗斑岩	未说明	162~165	[24]
黄沙坪多金属矿床成矿时代表				
序号	测试对象	测试方法	年龄值/Ma	资料来源
1	辉钼矿	Re-Os 同位素	154.8±1.9	[25]
2	辉钼矿	Re-Os 同位素	157.5±2.1~159.4±3.3	[26]
3	辉钼矿	Re-Os 同位素	153.8±4.8	[27]
5	辉钼矿	Re-Os 同位素	158.4±1.3	本文

($\sum \text{REE}=121.01 \times 10^{-6}$, $\delta \text{Eu}=0.92$) 在稀土总量方面十分的相似。黄沙坪多金属矿床矽卡岩 δCe 异常十分不明显,具有明显的负 Eu 异常,LREE 富集,这些都与典型的热液交代矽卡岩相类似。

黄沙坪地区的花岗斑岩与矽卡岩在 REE 总量和配分形式上有着十分的相似性,都具有 LREE 富集,明显的负 Eu 异常,这说明两者在成因上具有一定的联系。

5.2 Eu、Ce 特征及其地质意义

本次研究的 9 个矽卡岩样品均具有明显的 Eu 负异常,而与矽卡岩相关的花岗斑岩岩体也均具有明显的 Eu 负异常,这说明矽卡岩在形成过程中可能从原岩中继承了 Eu 负异常特征。Eu 负异常是南岭成矿带中锡钨多金属矿床成矿花岗岩岩体的重要特点。通过本次研究可以得知,此类矿床的形成是与花岗岩岩体密不可分的。矽卡岩样品中几乎均没有 Ce 异常,这说明形成矽卡岩的流体中没有海水的混合,矿区内石英等矿物的氢氧同位素研究也表明,早期热液以岩浆水为主,晚期可能混染了大气降水^[28]。

5.3 黄沙坪多金属矿床成矿年代

通过前人和本文对黄沙坪多金属矿床成矿年代的研究,可以确定黄沙坪多金属矿床钨钼的成矿年代在 153.8~159.4 Ma。这与黄沙坪多金属矿床的花岗斑岩岩体年龄具有高度的一致性,进而说明了黄沙坪多金属矿床钨钼的形成是与花岗斑岩相关的。再一次证明了黄沙坪多金属矿床矽卡岩的成因是和

花岗斑岩密切相关的。

致谢: 野外工作得到湘南地质勘查院龚述清以及黄沙坪矿地测科王立发和汪林峰等的大力帮助,在此表示衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] Einaudi M T, Meinert, et al. Skarn Deposits [M]. Economic Geology, 75th Anniversary, 1981:317-391.
- [2] Meinert L D, Dipple, et al. World Skarn Deposits [C]// Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb, R J, et al. Economic Geology 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, 2005: 299-336.
- [3] 吴言昌, 常印佛. 关于岩浆矽卡岩问题 [J]. 地学前缘, 1998, 5(4): 291-301.
Wu Yanchang, Chang Yinbo. On the Magmatic Skarn[J]. Earth Science Frontiers, 1998, 5(4):291-301(in Chinese with English abstract).
- [4] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第一卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1984:1-69.
Tu Guangzhi. Geochemistry of strata-Sound deposits in China(part 1)[M]. Beijing:Science Press, 1984:1-69 (in Chinese).
- [5] Berg R. Tungsten skarn mineralization in a regional metamorphic terrain in northern Norway: a possible metamorphic ore deposit [J]. Mineral Deposits, 1991, 26:281-289.
- [6] Meinert L D. Skarns and skarn deposits [J]. Geoscience Canada, 1992, 19(4): 15-34.
- [7] 曾笃仁. 湖南桂阳坪宝地区岩浆岩地质特征[R]. 湖南: 冶金地质研究所, 1976:60-64.
Zeng Duren. Geological Characteristics of Magmatic Rock in Ping-Bao Area, Guiyang, Hunan [R]. Hunan: Research Institute of Metallurgical Geology, 1976:60-64(in Chinese).

- [8] 钟正春. 黄沙坪矿区岩浆岩及其控矿特征 [J]. 矿产与地质, 1996, 10(6):400-405.
Zhong Zhengchun. Magma rocks and their ore controlling characteristics in the Huangshaping mining area [J]. Mineral Resources and Geology, 1996, 10(6):400-405 (in Chinese).
- [9] Du Andao, Wu Shuqi, Sun Dezhong, et al. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials; molybdenite HLP and JDC [J]. Geostandard and Geoanalytical Research, 2004, 28(1): 41-52.
- [10] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis[J]. Anal. Chem., 1995, 67:2136-2141.
- [11] Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA and VIB iron meteorites [J]. Science, 1996, 271:1099-1102.
- [12] 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. 地质学报, 1994, 68(4):339-347.
Du Andao, He Hongliao, Yin Ningwan, et al. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites [J]. Acta Geologica Sinica, 1994, 68 (4):339-347 (in Chinese with English abstract).
- [13] 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试, 2009, 2(3):288-304.
Du Andao, Qu Wenjun, Li Chao, et al. A Review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3):288-304 (in Chinese with English abstract).
- [14] 杜安道, 屈文俊, 王登红, 等. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和 ^{187}Os 的失耦现象[J]. 矿床地质, 2007, 26(5):572-580.
Du Andao, Qu Wenjun, Wang Denghong, et al. Subgrain-size decoupling of Re and ^{187}Os within molybdenite [J]. Mineral Deposits, 2007, 26(5):572-580 (in Chinese with English abstract).
- [15] 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 等. Carius 管溶样和负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4):247-252.
Du Andao, Zhao Dunmin, Wang Shuxian, et al. Precise Re-Os dating for Molybdenite by ID-NTIMS with carius tube sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20 (4):247-252 (in Chinese with English abstract).
- [16] 李超, 屈文俊, 杜安道, 等. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃取铼的系统研究[J]. 岩矿测试, 2009, 28(3):233-238.
Li Chao, Qu Wenjun, Du Andao, et al. Comprehensive study on extraction of Rhenium with acetone in Re-Os isotopic dating[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3):233-238 (in Chinese with English abstract).
- [17] 屈文俊, 杜安道. 电感耦合等离子体质谱测定辉钼矿中 Re、Os 含量时的质量分馏效应的校正 [J]. 质谱学报, 2004, 25 (增刊), 181-182.
Qu Wenjun, Du Andao. Correction of mass discrimination in the determination of the isotope abundance for rhenium and osmium in molybdenite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society 2004, 25 (Suppl.): 181-182 (in Chinese with English abstract).
- [18] 屈文俊, 杜安道. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4):254-262.
Qu Wenjun, Du Andao. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with carius tube sample digestion [J]. Rock and Mineral Analysis 2003, 22(4):254-262(in Chinese with English abstract).
- [19] Bohlke J K, De Laeter J R, De Bièvre P, et al. Isotopic compositions of the elements [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 2005, 34(1):57-67.
- [20] Li X H, Liu D Y, Sun M, et al. Precise Sm-Nd and U-Pb isotopic dating of the supergiant Shizhuyuan polymetallic and its host granite[J]. SE China. Geol. Mag., 2004, 141(2):225-231.
- [21] 姚军明, 华仁民, 林锦富. 湘东南黄沙坪花岗岩 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年及岩石地球化学特征 [J]. 岩石学报, 2005, 21(3): 688-696.
Yao Junming, Hua Renmin, Lin Jinfu. Zircon LA-ICPMS U-Pb dating and geochemical characteristics of Huangshaping granite in southeast Hunan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2005, 21(3):688-696(in Chinese with English abstract).
- [22] 童潜明. 湖南黄沙坪铅锌矿床成矿作用特征 [J]. 地质评论, 1986, 32(6):565-577.
Tong Qianming. The characteristics of metallogeny of the Huangshaping Lead-Zinc ore deposit of southern Hunan [J]. Geological Review, 1986, 32(6):565-577(in Chinese).
- [23] 湖南冶金 238 队. 湖南骑田岭地区内生铁铜多金属矿成矿条件及找矿方向的认识[R]. 1977.
Hunan Metallurgy 238 Survey Team. Mineralization Geological Condition and Prospecting Direction of Fe-Cu Polymetallic Deposits in Qitianling Region, Hunan[R]. 1977(in Chinese).
- [24] 谷俐. 黄沙坪铅锌多金属矿床的成因分析 [J]. 湖南地质, 1997, 16(4):234-238.
Gu Li. On the genesis of the lead zinc polymetallic deposit in Huangshaping [J]. Hunan Geology, 1997, 16 (4): 234-238 (in Chinese with English abstract).
- [25] 姚军明, 华仁民, 屈文俊, 等. 湖南黄沙坪铅锌钨钼多金属矿床辉钼矿的 Re-Os 同位素定年及其意义[J]. 中国科学(D 辑), 37 (4):471-477.
Yao Junming, Hua Renmin, Qu Wenjun, et al. Re-Os isotope dating of molybdenites in the Huang-shaping Pb-Zn-W-Mo polymetallic deposit, Hunan Province, South China and its geological significance[J]. Science in China(Series D), 37(4): 471-477(in Chinese with English abstract).
- [26] 雷泽恒, 陈富文, 陈郑辉, 等. 黄沙坪铅锌多金属矿成矿年龄测定及地质意义[J]. 地球学报, 2010, 31(4):532-540.
Lei Zheheng, Chen Fuwen, Chen Zhenghui, et al. Petrogenetic and metallogenic age determination of the Huangshaping lead-zinc polymetallic deposit and its geological significance[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2010, 31(4):532-540(in Chinese with English abstract).

[27] 马丽艳, 路远发, 屈文俊, 等. 湖南黄沙坪铅锌多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 2007, 26(4):425-431.

Ma Liyan, Lu Yuanfa, Qu Wenjun, et al. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in Huangshaping lead-zinc deposit, southeast Hunan, and its geological implications [J]. Mineral

Deposits, 2007, 26(4):425-431 (in Chinese with English abstract).

[28] 刘悟辉. 黄沙坪铅锌多金属矿床成矿机理及其预测研究 [D]. 湖南:中南大学, 2007:112-113.

Liu Wuhui. Mineralization Mechanism and Prediction of Huangshaping Pb-Zn Polymetallic Deposit [D]. Hunan:Central South University,2007:112-113(in Chinese with English abstract).

Skarn geochemistry of the Huangshaping W-Mo polymetallic deposit in Hunan and its geological significance

QI Fan-yu¹, ZHANG Zhi^{1,2}, ZHU Xin-you³, LI Yong-sheng¹,
ZHEN Shi-min¹, GONG Fan-ying¹, GONG Xiao-dong¹, HE Peng¹

(1. School of Earth & Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China; 3. Beijing Institute of Geology and Mineral Resources, Beijing 100012, China)

Abstract: The Hangshaping large-size W-Mo polymetallic ore deposit lies in the Nanling metallogenic belt. The authros chose the skarn as well as wall rocks (limestone and marble) and ?granite porphyry related to the skarn to conduct component analysis. The result shows that the major elements (Fe, Al, Mg and Si) migrated between the granite porphyry and the skarn, and the content of SiO₂ shows linear descending relationship with the content of MgO, MnO, CaO and Fe₂O₃+FeO in the skarn. The skarn is enriched in LREE and depleted in HREE, with obvious Eu negative anomalies. The granite porphyry has the same REE distribution patterns as the skarn. The precise Re-Os dating of the molybdenite from skarn-type ore yielded an ore-forming age of 158.4±1.3 Ma. which is the same as the age of the granite porphyry, suggesting their relationship in petrogenesis. The poorly-developed Ce anomalies in skarn rocks imply that the fluids for the formation of skarn were mainly derived from the magma and mixed with meteoric water. Combined with the geochemical characteristics of different rocks, intense differentiation of LREE and HREE and Eu negative anomalies, the authors infer that the skarn in the Huangshaping ore deposit was formed by fluid metasomatism.

Key words: geochemistry; Eu anomaly; metasomatism; skarn; Huangshaping ore deposit; Nanling

About the first author: QI Fan-yu, male, born in 1986, master candidate, majors in mineral survey and exploration; E-mail: qifanyu@163.com.

About the corresponding author: ZHANG Zhi, male, engineer, doctor candidate, engages in the study of mineral deposits; E-mail: zhangzhi811@163.com.