

贵州从江污牙钨矿床地球化学特征及其成因探讨

刘 灵,杨仪锦,李永刚,吴寿宁,张 翼

(贵州省地矿局 101 地质大队,贵州 凯里 556000)

[摘要]本文对污牙钨矿区矿石、蚀变围岩、地层围岩及花岗岩进行了微量元素分析,分析结果显示,污牙钨矿床大多数矿石和蚀变围岩样品的 Hf/Sm 与 Th/La 值小于 1,少部分蚀变围岩的 Hf/Sm 与 Th/La 值大于 1,表明成矿流体以富 Cl 热液体系为主,部分显示富 F 特征,成矿流体具有多源性。云英岩化围岩及矿石与地层围岩样品的微量元素特征相似,主要显示变质成因;其它类型矿石及蚀变围岩样品微量元素特征与地层围岩样品差别较大,可能非单一变质热液作用的产物。类砂卡岩矿石中典型接触交代矿物符山石的大量存在,暗示岩浆热液参与成矿。在微量元素蛛网图上,蚀变围岩和电云英岩型矿石样品皆不显示 Zr-Hf 亏损,少数样品 Ta-Nb 也无异常,特征与地层围岩不同,与花岗岩样品相似,支持了岩浆热液作用的存在,污牙钨矿床很可能为变质热液与岩浆热液复合叠加成因。污牙矿区花岗岩和赋矿围岩,W 元素均显示富集特点。

[关键词]微量元素;稀土元素;白钨矿;矿床成因;从江污牙

[中图分类号]P618.67 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2016)03-0205-08

污牙钨矿床位于我国重要的华南陆块西缘成矿区之九万大山北缘矿集区,是该矿集区发现的唯一的白钨矿矿床,资源量可达中型规模^[1]。目前,该矿床的研究程度不高,潘光松等^[2]主要从地质特征方面对污牙钨矿床进行了研究,认为其成因属变质热液白钨矿床类型。本文在污牙钨矿床地质特征的基础上,对矿床内矿石、容矿围岩及花岗岩的微量元素特征进行了研究,以探讨矿床成因。

1 区域地质概况

污牙钨矿在大地构造位置上位于扬子陆块与华夏陆块过渡带,即江南造山带(江南隆起带)之西南段,矿床位于吉羊穹状背斜北东缘与高武断层北西盘(图 1)。区域内出露地层由老至新分别为新元古界四堡群塘柳岩组(Pt_3t)、鱼西组(Pt_3y)及下江群甲路组(Pt_3j)、乌叶组(Pt_3w)地层,岩石组合为低绿片岩相浅变质岩系,各地层岩性组合特征具体见表 1。

本区经历了四堡期、加里东期和印支—燕山期、喜山期等多期次构造运动,构造较复杂,主要有北东向、北西向和南北向的断裂构造和顺层剪切带构造等。北东向断裂以高武断层为代表,该断层属区域性池洞断层的北段。

花岗岩在本区大面积出露,属雪峰期摩天岭岩体(三防岩体)的北延部分,按 1:5 万高武幅区调工作的划分方案,该区主要为吉羊单元(Pt_3J)和更丹单元(Pt_3G)花岗岩(图 1)。吉羊单元花岗岩主要为中粒、粗中粒、细中粒二长(正长)花岗岩、中粒似斑状二长(正长)花岗岩,更丹单元花岗岩主要为二长花岗岩及蚀变的钾长石化二长花岗岩。

2 矿床地质特征

2.1 地层

污牙钨矿区出露地层为四堡群鱼西组和下江群甲路组地层。应当指出的是,潘光松等^[1]对该

[收稿日期]2016-06-30

[基金项目]2015 年度贵州省地矿局公益性基础性项目(编号:GZ2015-1)。

[作者简介]刘灵(1965—),男,地质高级工程师,长期从事矿产勘查及区域地质调查。

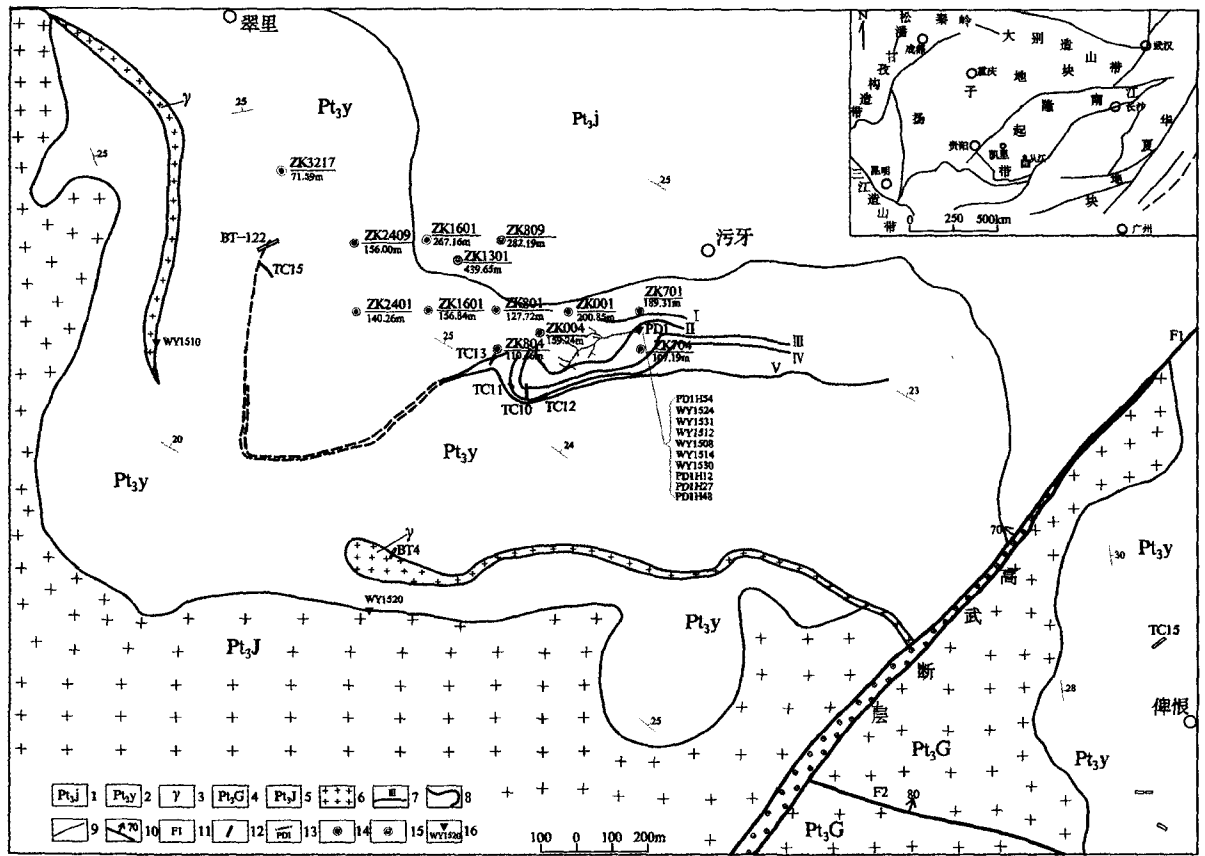


图1 贵州从江污牙钨矿床地质略图

Fig. 1 Simplified geological map of the Wuya tungsten deposit in Congjiang area, Guizhou Province

1—甲路组;2—鱼西组;3—花岗岩脉;4—更单单元;5—吉羊单元;6—花岗岩;7—白乌矿体及编号;8—侵入接触界线;
9—地层界线;10—断层破碎带;11—碎裂带编号;12—探槽;13—平硐;14—见矿钻孔;15—矿化钻孔;16—采样位置及编号

表1 污牙钨矿区区域地层岩性组合特征表

Table 1 Features of regional stratum lithology of Wuya tungsten deposit

乌叶组 (Pt _{3w})	下部为灰绿色粉砂质板岩、千枚岩、变质砂岩夹碳酸盐透镜体;上部为灰黑色粉砂质板岩、炭质千枚岩、变质石英粉—细砂岩夹炭质石英绿泥绢云母片岩等
下江群	
甲路组 (Pt _{3j})	下部为灰、灰绿色变质细砂岩、变质粉砂岩、石英绿泥绢云千枚岩、粉砂质绢云母千枚岩及绢云母片岩;上部为钙质千枚岩夹大理岩透镜体、含钙质变质粉砂岩、绢云母片岩及绿泥绢云千枚岩等
鱼西组 (Pt _{3y})	下部为灰色变质细砂岩夹少量石英绢云母千枚岩;中部岩性为灰、灰绿色变质砂岩夹灰绿色绢云母石英千枚岩、绢云母石英片岩;上部岩性为灰绿色石英绢云母千枚岩与含电气石、黑云母砂质千枚岩互层,夹电英岩和云英岩薄层
四堡群	
塘柳岩组 (Pt _{3t})	灰绿色石英绢云母片岩、含石榴石石英绢云片岩、绿泥石英片岩,夹深绿色蚀变基性火山岩及变质绿泥石英砂岩透镜体

区四堡群地层仍沿用尧等组及河村组的划分方案,并且对于甲路组地层,认为该矿区只出露甲路组一段及二段下部地层。本文在细致野外地质填图的基础上,发现矿区甲路组地层出露较完整,甲路组一段至三段皆出露。本文鱼西组地层包括潘光松等^[2]的河村组和甲路组一段地层。污牙钨矿容矿地层为鱼西组,赋矿岩性为黑色石英黑云

母片岩、含电气石黑云母石英砂岩、含电气石石英砂岩、含黑云母石英片岩、钙质千枚岩,由于岩石整体呈黑色,故称之为黑色蚀变体(hst)。

2.2 岩浆岩

区内花岗岩类属吉羊单元花岗岩,主要为中细粒电气石花岗岩和中粒似斑状二长花岗岩,其

中电气石花岗岩呈岩株或岩脉贯穿于中粒似斑状二长花岗岩基中,表明前者形成明显晚于后者。花岗岩主要矿物有长石、石英、云母,副矿物有磁铁矿、石榴石、电气石、钛铁矿、榍石、锆石、锐钛矿、金红石、磷灰石、黄铁矿、萤石等。

2.3 矿体特征

矿区鱼西组地层中发育顺层剪切带构造,剪切带长度约5 km,宽度50~110 m,总体呈弧形展布,走向北西,倾向北东,倾角25°~58°。顺层剪切带由层间断层、硅化角砾岩、硅化电云英岩、硅化云英岩和石英脉组成,并发育层间褶皱、石英褶皱、S-C 构造、片理等。矿体主要呈层状、似层状产出,受顺层剪切带控制明显。

区内共发现钨矿体5个,其中的Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ号矿体规模较大。Ⅲ号矿体:呈似层状产于“hst”中部,距Ⅱ号矿体底板15~30 m,倾向北,倾角20°~25°。东西走向长约460 m,倾向延伸140~240 m,平均宽约150 m。矿体由ZK701、ZK801等7个钻孔及TC16等工程控制。平均品位 0.199×10^{-2} ,平均厚度1.81 m,占矿床总资源量的13%。

Ⅳ号矿体:呈似层状产于“hst”下部,距Ⅲ号矿体底板15~40 m,倾向北,倾角15°~30°。东

西走向长约960 m,倾向延伸50~220 m,平均宽约200 m。矿体由ZK704、ZK004、ZK2401等8个钻孔及TC12、TC21等工程控制。平均品位 0.226×10^{-2} ,平均厚度2.08 m,占矿床总资源量的39%。

Ⅴ号矿体:呈似层状产于“hst”下部,距Ⅳ号矿体底板约10~40 m,倾向北,倾角25°~30°。东西走向长约760 m,倾向延伸50~290 m,平均宽约150 m。矿体由ZK704、ZK004、ZK2409等7个钻孔及TC16、TC12等工程控制。平均品位 0.238×10^{-2} ,平均厚度2.32 m,占矿床总资源量的41%。其余的Ⅰ、Ⅱ号矿体规模小、品位低,占矿床总资源量的7%。

2.4 矿石特征

污牙钨矿床矿石均为原生矿石,按自然类型可划分为电云英岩型和石英脉型(图2a、c)白钨矿矿石。按工业类型可划分为石英—黑云母—白钨矿型(图2b)、石英—电气石—白钨矿型(图2d)和电气石—黑云母—白钨矿型。矿石结构有粒状结构、柱状结构、纤维丝状结构、针状结构、鳞片结构、镶嵌结构等,矿石构造以(微)细脉状和斑点浸染状为主。

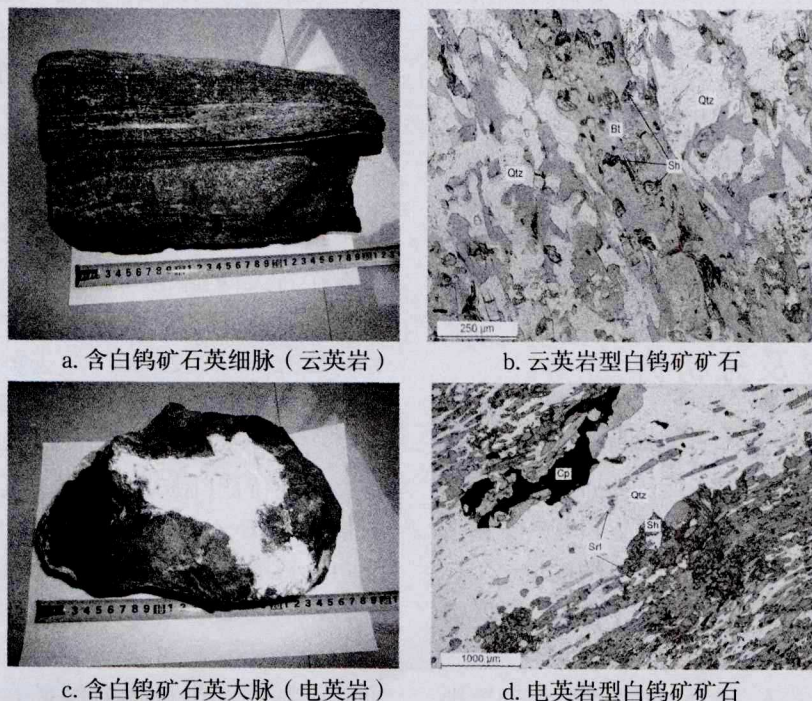


图2 从江污牙钨矿床矿石及矿物组成特征

Fig. 2 Features of ores and mineral assemblages of Wuya tungsten deposit in Congjiang area

Qtz—石英;Bt—黑云母;Srl—黑电气石;Sh—白钨矿

电云英岩型的容矿岩石有石英黑云母片岩、黑云母石英片岩、电气石石英岩和电气石黑云母石英岩。含 WO_3 : 0.13%~0.43%。金属矿物有白钨矿、黄铜矿、黄铁矿等。脉石矿物以石英、电气石、黑云母、绿泥石、锰方解石等为主。石英脉型矿石的容矿岩性主要石英大脉和石英细脉两种,单脉厚度一般为5~15 cm,最厚为68 cm,一般20~50 cm;长度一般为0.5~1.0 m,最长>3 m。矿体形态复杂,按矿体组合形态划分为透镜体状、脉状、团块状、不规则状和复合形态等。其中,团块状矿石为区内较特征的石英脉型矿石,其长轴与短轴之比为2:1~3:1,长度20~100 cm,厚度10~50 cm,多呈规模不等的短轴椭球体,长轴大致平行于层理走向,分布稀疏不稳定,常与石英脉透镜体、不规则石英体相伴出现,或单独产出,为透镜状石英体的特殊形态,含 WO_3 最高达6.52%,矿石一般为乳白色团块状(图2c)。石英脉型矿石中金属矿物主要为白钨矿、黄铜矿等,脉石矿物组合简单,主要为石英,次为长石,含少量黑云母、电气石、黄铁矿和毒砂等。矿石结构为半自形粒状,构造为团块状、囊状、斑点状、脉状等。

此外,在矿床中局部见类矽卡岩型白钨矿矿石,矿物组合为阳起石+黑云母+石英+符山石(十字石)+白钨矿,细粒至中粒结构,束状、放射状、千枚状构造。

2.5 围岩蚀变

围岩蚀变主要有硅化、电气石化、黑云母化、锰方解石化、绿帘石—绿泥石化、长石化、黄铁矿化及磁黄铁矿化等,其中硅化、锰方解石化是最重要的找矿标志,其次为黑云母、电气石化。

3 样品采集及分析方法

本次研究所采样品皆为新鲜无风化样品,两件花岗岩样品采自地表(图1),分别代表了矿区两类花岗岩类型——二长花岗岩基和电气石花岗岩脉。矿石及围岩样品主要采自平硐坑道(PD1;图1),采样过程中兼顾不同的矿石类型、围岩类型,使样品对矿床具有充分的代表性。样品粉碎流程包括表面去污、人工破碎、清洗烘干、捣钵细碎缩分,最后用玛瑙研钵手工研磨至200目以下,整个流程皆确保在无污染条件下操作。样品前处理及测试在中国广州澳实分析检测中心完成,微

量元素分析采用质谱仪定量分析法(ME-MS81),分析精度优于5%,分析结果见表2。

4 分析结果

4.1 微量元素

矿石:在微量元素蛛网图上(图3a),3类典型矿石的标准化曲线总体表现为向右倾斜,Ba、Ta-Nb和Sr显示负异常。除此之外,石英脉型矿石和类矽卡岩型矿石还显示Zr-Hf的亏损。应当说明的是,石英脉型矿石样品的Ba、Ta、Nb、Sr含量皆低于检出限,在微量元素蛛网图上(图3a)对应的元素处是空置的,这些元素的亏损特征无疑。

围岩:围岩所采样品包括地层围岩及蚀变围岩,所有地层围岩的微量元素分布特征极为相似(图3b),标准化曲线整体呈右倾型,Ba、Ta-Nb、Zr-Hf和Sr显示明显的亏损。蚀变围岩的微量元素分布特征可分为两类(图3b),一类为电英岩样品,它们的标准化曲线呈相对平坦型,以无明显Ta-Nb亏损和明显的Zr-Hf富集特征与地层围岩相区别;另一类为黑云母石英片岩(云英岩化)样品,除无明显Zr-Hf亏损特征外,其与地层围岩的微量元素分布特征整体较为一致。

花岗岩:在微量元素蛛网图显示,电气石花岗岩和二长花岗岩标准化曲线展布形式一致,皆向右倾斜,明显亏损Ba、Sr(图3c),无明显Ta-Nb、Zr-Hf的亏损。

4.2 稀土元素

矿石:石英脉型和类矽卡岩型矿石的稀土元素含量较低,稀土元素含量(ΣREE ,不包含Y)分别为27 ppm和32 ppm。电云英岩型矿石的稀土元素含量相对较高, $\Sigma REE = 92 \sim 112$ ppm。电云英岩型和类矽卡岩型矿石表现为轻稀土元素明显富集的特征(图3d),轻稀土元素与重稀土元素比值(LREE/HREE)分别为8.78~18.79和5.74。石英脉型矿石表现为重稀土元素亏损的特征,LREE/HREE值为0.75。电云英岩型矿石具轻微的Eu负异常(图3d; $\delta Eu = 0.85 \sim 0.97$),而石英脉型和类矽卡岩型矿石具明显的Eu负异, δEu 值分别为0.62和0.74。此外,石英脉型矿石样品还显示轻微的Ce正异常, δCe 值为1.18。

表2 从江污牙钨矿岩石微量元素含量($\times 10^{-6}$)

Table 2 Trace elements concentrations ($\times 10^{-6}$) of Wuya tungsten deposit in Congjiang area

样名	石英脉型矿石		电云英岩型矿石		黑云母石 英片岩		类砂卡岩型矿石		WY1508		WY1514		WY1530		PDIH12		PDIH27		PDIH48		WY1510		WY1520	
	样号	PDIH54	电云化石 英千枚岩	WY1524	WY1531	WY1512	WY1508	WY1514	WY1530	PDIH12	PDIH27	PDIH48	WY1510	WY1520	电石英 花岗岩	千枚岩	千枚岩	千枚岩	千枚岩	千枚岩	电石英 花岗岩	二长花岗岩		
W	6000	石英大脉	2010	2030	3	83	215	22	24	18	5	24	24	5	18	18	18	18	18	5	5	24	24	
V	2		174	300	106	154	425	159	118	102	<5	118	118	<5	102	102	102	102	102	<5	5	5	5	
Cr	68		420	520	50	470	800	302	779	728	30	779	779	30	728	728	728	728	728	30	40	40	40	
Ca	0.88		20.4	27.8	7.7	16	36	19.1	13	11.5	15.1	13	13	15.1	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	15.1	16.3	16.3	16.3	
Rb	10.5		636	1075	37.6	572	1.1	420	245	262	266	245	245	266	262	262	262	262	266	266	418	418	418	
Sr	4.4		25.7	47.1	9.3	101	98.1	46.9	23.9	35.9	24.9	23.9	23.9	24.9	35.9	35.9	35.9	35.9	24.9	24.9	18.5	18.5	18.5	
Th	0.2		6.91	5.97	0.44	6.64	25	8.9	10.7	10.3	9.9	10.7	10.7	9.9	10.3	10.3	10.3	10.3	9.9	9.9	10.6	10.6	10.6	
U	0.1		1.5	1.46	0.26	1.3	5.47	1.1	2	1.7	7.73	2	2	7.73	1.7	1.7	1.7	1.7	7.73	7.73	5.71	5.71	5.71	
Hf	<0.1		4.1	3.4	0.3	4.1	9.4	0.8	1.8	1.3	2.5	1.8	1.8	2.5	1.3	1.3	1.3	1.3	2.5	2.5	2.7	2.7	2.7	
Ta	<0.05		0.2	0.4	<0.1	0.4	3.5	0.7	0.81	0.86	1.7	0.81	0.81	1.7	0.86	0.86	0.86	0.86	1.7	1.7	2.1	2.1	2.1	
Zr	<0.5		144	122	8	142	348	26.5	58.1	43.1	51	58.1	58.1	51	43.1	43.1	43.1	43.1	51	51	63	63	63	
Nb	<0.1		5.8	6.8	0.8	6.9	34.7	8.9	10.6	10.7	7.6	10.6	10.6	7.6	10.7	10.7	10.7	10.7	7.6	7.6	9.4	9.4	9.4	
Sn	2		44	77	22	4	22	12.9	9.7	18.9	13	9.7	9.7	13	18.9	18.9	18.9	18.9	13	13	11	11	11	
Cs	0.67		116	237	10.7	127	0.27	105	59.8	80.5	16.6	59.8	59.8	16.6	80.5	80.5	80.5	80.5	16.6	16.6	11.4	11.4	11.4	
Ba	<10		140	242	11	214	18	300	250	250	159	250	250	159	250	250	250	250	159	159	60	60	60	
La	0.7		18.7	20.8	5.9	20.4	12.2	24.6	26.1	25.6	5.8	26.1	26.1	5.8	25.6	25.6	25.6	25.6	5.8	5.8	8.8	8.8	8.8	
Ce	3.17		38.4	42	12.3	42.9	26.5	50.5	50.9	49.9	13.4	50.9	50.9	13.4	49.9	49.9	49.9	49.9	13.4	13.4	20.5	20.5	20.5	
Pr	0.6		4.41	4.9	1.4	4.96	3	5.57	5.57	5.61	2.48	5.57	5.57	2.48	5.61	5.61	5.61	5.61	2.48	2.48	2.48	2.48	2.48	
Nd	4.2		16.8	19.4	5.4	19.2	11.8	22.1	21.8	22	10.1	21.8	21.8	10.1	22	22	22	22	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	
Sm	2.12		3.56	4.51	1.22	4.57	3.62	4.64	4.56	4.63	3.04	4.56	4.56	3.04	4.63	4.63	4.63	4.63	3.04	3.04	3.04	3.04	3.04	
Eu	0.56		0.94	1.49	0.31	0.99	1.15	1.02	0.78	1.17	0.23	0.78	0.78	0.23	1.17	1.17	1.17	1.17	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	
Gd	3.74		3.18	4.9	1.34	4.16	9	4.29	4.37	4.39	2.95	4.37	4.37	2.95	4.39	4.39	4.39	4.39	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	
Tb	0.57		0.46	0.87	0.23	0.75	2.36	0.68	0.66	0.67	0.6	0.66	0.66	0.6	0.67	0.67	0.67	0.67	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
Dy	4.12		2.41	5.21	1.43	4.75	18.35	4.34	4.33	4.44	3.93	4.33	4.33	3.93	4.44	4.44	4.44	4.44	3.93	3.93	3.93	3.93	3.93	
Ho	0.85		0.43	1.08	0.32	1.05	4.23	0.84	0.83	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	0.84	0.84	0.84	0.84	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	
Er	2.83		1.09	2.93	0.99	2.93	11.8	2.53	2.63	2.7	2.24	2.63	2.63	2.24	2.7	2.7	2.7	2.7	2.24	2.24	2.24	2.24	2.24	
Tm	0.36		0.15	0.47	0.16	0.44	1.69	0.35	0.38	0.4	0.34	0.38	0.38	0.34	0.4	0.4	0.4	0.4	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
Yb	2.36		0.92	2.89	1.09	2.84	9.92	2.25	2.56	2.6	2.25	2.56	2.56	2.25	2.6	2.6	2.6	2.6	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25	
Lu	0.34		0.14	0.44	0.18	0.44	1.42	0.29	0.33	0.35	0.35	0.33	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	
ΣREE	26.5		91.6	111.9	32.3	110.4	117	124	125.8	125.3	58.6	125.8	125.8	58.6	125.3	125.3	125.3	125.3	58.6	58.6	58.6	58.6	58.6	
L/H	0.75		9.43	4.95	4.62	5.36	0.99	6.96	6.82	6.64	1.08	6.82	6.82	1.08	6.64	6.64	6.64	6.64	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	
δCe	1.18		1.02	1	1.03	1.03	1.05	1.04	1.02	1	1.08	1.02	1.02	1.08	1	1	1	1	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	
δEu	0.61		0.85	0.97	0.74	0.69	1.1	0.62	0.7	0.79	0.12	0.7	0.7	0.12	0.79	0.79	0.79	0.79	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
Hf/Sm	<0.05		1.15	0.75	0.25	0.90	2.60	0.17	0.39	0.28	1.26	0.39	0.39	1.26	0.28	0.28	0.28	0.28	1.26	1.26	1.26	1.26	1.26	
Th/La	0.29		0.37	0.29	0.07	0.33	2.05	0.36	0.41	0.40	1.71	0.41	0.41	1.71	0.40	0.40	0.40	0.40	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	

注:稀土元素总量(ΣREE)以及HREE不包含Y的含量;L/H表示LREE/HREE;δCe,δEu值是测试数据经Boymton^[3]得出球粒陨石平均值后计算所得。

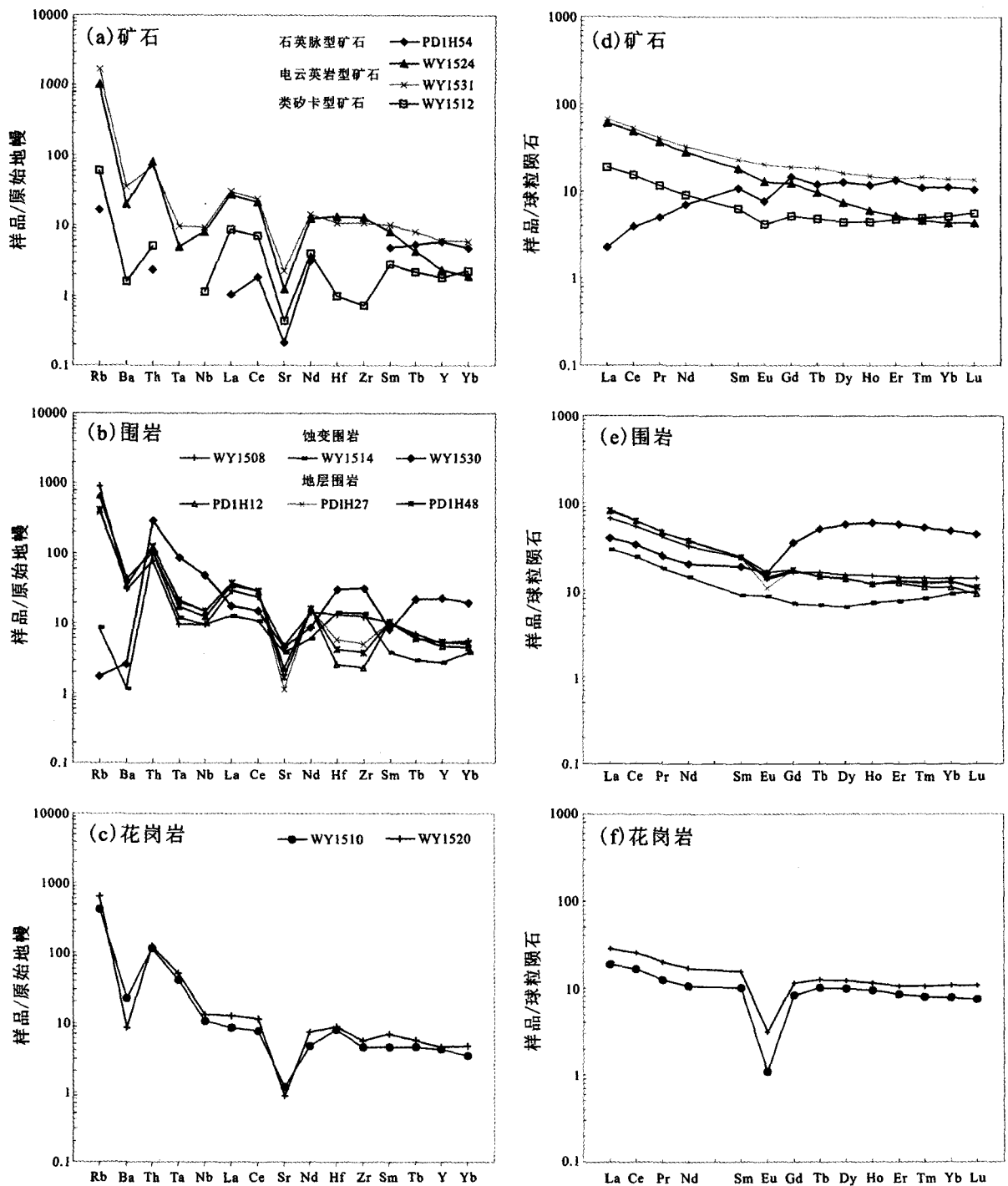


图3 从江污牙钨矿床岩矿石及花岗岩微量元素蛛网图(a,b,c)和稀土元素配分图(d,e,f)

(原始地幔数据引自 Sun and McDonough^[4], 球粒陨石数据引自 Boynton^[3])

Fig. 3 Primitive mantle-normalized incompatible trace element spidergram (a, b, c) and chondrite-normalized REE patterns (d, e, f)

围岩:地层围岩样品的稀土元素含量相对较高,且非常接近,ΣREE为124~126 ppm,它们的稀土配分模式呈右倾(图3e),轻稀土元素相对于重稀土元素明显富集,LREE/HREE值范围为6.6~7.0, Eu 负异常明显,δEu 值为0.53~0.79。电英岩化围岩的稀土元素含量变化较大,

ΣREE为50~117 ppm,它们的稀土配分模式也差异较大(图3e),LREE/HREE值为0.99~4.69;Eu 异常特征也有差异,样品WY1530的Eu 负异常特征明显(δEu = 0.62),但样品WY1514具有轻微的Eu 正异常(δEu = 1.10)。云英岩化围岩样品的ΣREE为110 ppm,LREE/HREE值

为 5.36, δEu 值为 0.69, 总体特征与地层围岩样品相似。

花岗岩:电气石花岗岩和二长花岗岩的稀土元素总量较低, ΣREE 分别为 40 ppm 和 59 ppm, 明显低于中国花岗岩类的稀土元素丰度总量 ($\Sigma\text{REE}=168\text{ ppm}$)^[5], 显示它们高度分异演化的特征。另外, 两类花岗岩的稀土元素配分模式差别不大(图 3f), 轻稀土元素相对于重稀土元素轻微富集, LREE / HREE 值范围为 2.8 ~ 3.4。此外, Eu 负异常在两类花岗岩中非常明显, δEu 值分别为 0.12 和 0.23。

5 矿床成因机制探讨

前人研究表明, 富 Cl 流体能够有效富集轻稀土元素(LREE)和亏损高场强元素(HFSE), 其 Hf / Sm 与 Nb / La 值通常小于 1; 富 F 流体能够同时富集 LREE 和 HFSE, 其 Hf / Sm 与 Nb / La 值通常大于 1^[6]。污牙钨矿床矿石样品中, 绝大多数矿石样品的 Hf / Sm 与 Th / La 值小于 1(表 2), 表明该矿床的成矿流体以富 Cl 热液体系为主。对于蚀变围岩, 黑云母石英片岩样品的 Hf / Sm 与 Nb / La 值同样小于 1, 与矿石样品特征一致, 但电英岩样品的 Hf / Sm 与 Th / La 值大都大于 1(表 2), 热液流体显示富 F 特征, 这说明云英岩化与电英岩化可能是不同来源热液蚀变的产物。

稀土元素 Eu 和 Ce 是典型的变价元素, Eu 在还原条件下呈二价状态与其它三价稀土元素分离, 而 Ce 在还原条件下呈三价状态, 只有在氧化条件下才呈四价状态与其他稀土元素分离。因此, Eu 异常和 Ce 异常能够示踪成矿环境的氧化还原状态。图 3 及表 2 显示, 污牙钨矿区的矿石和蚀变围岩样品大都具 Eu 负异常(除样品 WY1514), Ce 大都无异常, 说明成矿流体的物理化学条件为还原环境。

在稀土元素配分图和微量元素蛛网图上(图 3), 云英岩化围岩(WY1508)及矿石(WY1531)与地层围岩样品的稀土配分模式和微量元素标准化曲线总体较为相似, 暗示黑云母石英片岩主要为变质作用产物。与之不同, 不管是石英脉型和类砂卡岩型矿石样品, 还是电英岩样品, 它们的稀土配分模式和微量元素标准化曲线与地层围岩样品均存在较大差异(图 3), 暗示成矿过程并不只存

在变质热液作用。钨牙矿区类砂卡岩型矿石中符山石普遍存在, 符山石作为典型的接触交代变质矿物^[7], 表明成矿过程中岩浆热液的参与。在微量元素蛛网图上, 蚀变围岩和电云英岩型矿石样品皆不显示 Zr-Hf 亏损, 少数样品(WY1530) Ta-Nb 也不显示亏损, 与围岩地层明显不同, 与花岗岩样品特征较为一致(图 3), 同样暗示花岗岩浆热液作用的存在。该矿床很可能为变质热液与岩浆热液复合叠加成因, 这也直接导致各类矿石微量元素特征差别较大。

在污牙矿区, 与二长花岗岩大岩基接触的鱼西组地层常可见到云英岩化(黑云母化+硅化)现象, 围岩与电气石花岗岩岩脉接触部位, 常发生电英岩化而不是云英岩化。从本文分析可知, 云英岩化主要为变质作用引起, 电英岩化与岩浆热液作用更为密切, 云英岩化可能由大岩基的热烘烤变质作用所致, 而电英岩化可能主要为岩浆热液作用结果, 特别是受电气石花岗岩岩脉控制。电气石花岗岩与二长花岗岩的稀土配分模式和微量元素标准化曲线较为一致(图 3c), 暗示二者为同一母岩浆演化的结果, 形成时间应该相差不大。潘光松等^[2]认为污牙白钨矿床应是岩浆热液先使地层形成含 W 高的地球化学背景, 后期蚀变改造, 使其中的有用物质进一步富集而形成矿床。本文研究结果表明, 岩浆热液作用时间应与变质热液作用同时, 或者稍晚于后者。

污牙花岗岩属于摩天岭复式岩体的一部分, 前人对摩天岭花岗岩体(826±10 Ma)的研究结果表明其属于强过铝质 S 型花岗岩, 与华南新元古代的造山作用有关^[8]。矿区花岗岩成矿元素 W 含量较高(5~24 ppm), 高于中国花岗岩类 W 的丰度值 0.70 ppm^[5]。地层围岩中 W 含量同样较高, 为 18~24 ppm, 明显高于华南元古界地层的 W 含量(<12 ppm)^[9]。该区无论是花岗岩还是赋矿围岩, W 均显示富集特点, 二者可能都为成矿提供了成矿元素。矿区白钨矿中的 Ca 可能主要来自地层中的钙质千枚岩。

吉羊穹状背斜为江南造山带的重要构造, 该构造主要由吉羊单元花岗岩的侵位造成的, 吉羊穹状背斜局部发育顺层剪切带构造, 这类顺层剪切带是该区钨矿床的主要容矿构造。钨矿体产于层间破碎带和层间褶皱中, 矿体的形态、产状、规模和强度与层间构造关系非常密切, 往往在褶皱与断层叠加部位矿体加厚。层间破碎带不仅为成

矿热液提供了运移通道,还能作为储矿场所,为钨矿的形成提供了成矿条件。

6 结论

(1) 污牙钨矿床绝大多数矿石和蚀变围岩样品的 Hf / Sm 与 Th / La 值小于 1, 少部分蚀变围岩的 Hf / Sm 与 Th / La 值大都大于 1, 表明该矿床的成矿流体以富 Cl 热液体系为主, 部分成矿流体显示富 F 特征, 成矿流体具有多源性。

(2) 污牙钨矿区的矿石与蚀变围岩样品大都显示 Eu 负异常、Ce 无异常, 说明成矿流体的物理化学条件为还原环境。

(3) 污牙钨矿床很可能为变质热液与岩浆热液复合叠加成因, 岩浆热液作用时间应与变质热液作用同时, 或者稍晚于后者。

(4) 污牙矿区花岗岩和赋矿围岩, W 均显示富集特点, 二者应该都提供了成矿元素 W, 白钨矿中的 Ca 可能主要来自地层中的钙质千枚岩。

[参考文献]

[1] 刘灵, 黄伟星, 李永刚, 等. 贵州省从江县南加地区铀铜多

金属矿整装勘查战略选区成果报告[R]. 2016.

[2] 潘光松, 胡桂敏. 从江污牙白钨矿地质特征及成因浅析[J]. 贵州地质, 2014, 30(4): 286-290.

[3] Boynton, W. V. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies [A]. In: Henderson, P., ed. Rare Earth Element Geochemistry [M]. Elsevier, 1984, pp. 63-114.

[4] Sun SS, McDonough WF. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [A]. In: Saunders, A. D., and Norry, M. J., eds. Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society, London, Special Publications, 1989, no. 42, pp. 313-345.

[5] 史长义, 鄢明才, 刘崇明, 等. 中国不同岩石类型花岗岩元素丰度及特征[J]. 物探化探计算技术, 2005, 27(3): 256-262.

[6] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(1): 1-4.

[7] 张如柏. 我国某含钨花岗岩伟晶岩中的符山石[J]. 成都地质学院院报, 1979, 2: 59-66.

[8] Li XH. U-Pb zircon ages of granites from the southern margin of the Yangtze Block: timing of Neoproterozoic Jinning Orogeny in SE China and implications for Rodinia Assembly [J]. 1999, 97: 43-57.

[9] 刘英俊, 李兆麟, 马东升. 华南含钨建造的地球化学研究[J]. 中国科学 B 辑, 1982, 10: 939-949.

Geochemical Characteristics and Genesis of the Wuya Tungsten deposit in Congjiang Area, Guizhou Province

LIU Ling, YANG Yi-Jin, LI Yong-Gang, Wu Shou-Ning, ZHANG Yi

(101 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology & Mineral Exploration and Development, Kaili 556000, Guizhou, China)

[Abstract] In this paper, trace elements of ores, altered wall-rocks, unaltered wall-rocks and granites are analyzed. Results show that values of Hf/Sm and Th/La of most ores and altered wall-rocks are more than 1 indicating a solution system enriched in Cl, but that of some altered wall-rocks are less than 1 indicating a solution system enriched in F. Thus, the ore-forming fluid system originated from multiple sources. The trace elements features of wall-rocks and ores of greisenization are similar to that of unaltered wall-rocks, which mainly suggest a metamorphic origin. However, other types of ores and altered wall-rocks have different trace elements features with that of unaltered wall-rocks, and thus only metamorphic genesis cannot form it. The idocrase, typical contact metasomatic mineral, abound in the skarnlike ores implying the participation of magma hydrothermal fluids. In addition, on the spider diagram of trace elements, altered wall-rocks and tourmalite greisenization-type ores show no Zr-Hf negative anomalies, and some show no Ta-Nb negative anomalies too. That features similar to that of granite samples rather than wall-rocks, which also support the existence of magma hydrothermal mineralization. The deposit was produced by superimposition of metamorphic and magma hydrothermal fluids. Both granite and wall-rocks are enriched in element W.

[Key words] Trace elements; Rare earth elements; Scheelite; Ore genesis; Wuya, Congjiang