

DOI: 10.13745/j.esf.yx.2017-1-3

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

刘善宝¹, 刘战庆^{1,2,*}, 王成辉¹, 王登红¹, 赵正¹, 胡正华³

1. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037
2. 桂林理工大学 地球科学学院, 广西 桂林 541004
3. 江西省地质调查研究院, 江西 南昌 330030

LIU Shanbao¹, LIU Zhanqing^{1,2,*}, WANG Chenghui¹, WANG Denghong¹, ZHAO Zheng¹, HU Zhenghua³

1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
2. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China
3. Geological Survey Research Institute of Jiangxi, Nanchang 330030, China

LIU Shanbao, LIU Zhanqing, WANG Chenghui, et al. Geochemical characteristics of REEs and trace elements and Sm-Nd dating of scheelite from the Zhuxi giant tungsten deposit in northeast Jiangxi. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(5): 017-030

Abstract: Zhuxi tungsten deposit in northeastern Jiangxi Province is the largest skarn type of tungsten deposit in the world up to now. On the basis of carefully logging on the drilling core, we analyzed the content of REEs and trace elements in the scheelite through method of LA-ICP-MS, and dated the deposit age by Sm-Nd isotopic dating. The results show that the scheelite is enriched in trace elements, such as Mo, Nb, and Ta, and has ratios of Rb/Sr < 0.04, Nb/Ta = 1.69–8.46, Zr/Hf = 3.06–6.75, indicating a crust-origin of the minerals in the deposit. Σ REE content of the scheelite varies greatly (Σ REE = 3.25×10^{-6} – 229.95×10^{-6}) with a evident fractionation between LREE and HREE ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 36$ –19984), belonging to LREE-enriched type. On the basis of δ Eu values, the LREE-enriched type of scheelite can be divided into δ Eu positive anomaly (δ Eu = 1.44–9.06) and δ Eu negative anomaly (δ Eu = –0.25––0.82). Spatially, Σ REE content of the scheelite increases gradually and δ Eu changes from positive to negative anomalies when approaching to the granite, showing a similar tendency with the granite REE distribution curve. Sm-Nd isochron age of the scheelite is 144 ± 5 Ma. Initial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio is 0.512020, and the $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ is –9.753. Two stage model age is 1745 Ma, which is consistent with the Zhuxi granite in age and mineral sources, indicating that the Zhuxi tungsten deposit is an evolutionary product from the Zhuxi hidden granite.

Key words: Zhuxi tungsten deposit; scheelite; rare earth; trace element; Sm-Nd isotope dating

摘要:赣东北朱溪超大型钨矿床是目前世界上最大的夕卡岩型钨矿床,为确定其成矿物质来源及成矿时代,在详细钻孔岩心编录基础上,本文对白钨矿运用 LA-ICP-MS 法分析了其单矿物的微量元素、稀土元素,并进行 Sm-Nd 同位素定年研究。结果显示:白钨矿微量元素中 Mo、Nb、Ta 富集,而 Rb/Sr < 0.04, Nb/Ta = 1.69~8.46, Zr/Hf = 3.06~6.75, 显示成矿物质的壳源特征。白钨矿的 Σ REE 变化大 (Σ REE = 3.25×10^{-6} ~ 229.95×10^{-6}), LREE 与 HREE 之间分馏明显 ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 36$ ~19984), 属于轻稀土富集型。依据 δ Eu

收稿日期:2017-01-01;修回日期:2017-02-23

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(201411035,201411050);中央地质勘查基金项目(2013360010);国家重点研发计划课题“南岭崇义—会昌矿集区三维综合探测与深部成矿预测”(2016YFC0600208);国家自然科学基金项目(41372092)

作者简介:刘善宝(1970—),男,博士,副研究员,主要从事成矿规律与成矿预测等研究。E-mail:liubaoshan7002@163.com

*通讯作者简介:刘战庆(1975—),男,博士后,副教授,主要从事构造地质学与矿田构造的教学与科研。E-mail:lzqgygcx2008@163.com

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘,2017,24(5)

值的特征, 将白钨矿分为 δEu 正异常 ($\delta\text{Eu}=1.44\sim 9.06$) 的轻稀土富集型和 δEu 负异常 ($\delta\text{Eu}=-0.25\sim -0.82$) 的轻稀土富集型; 在空间上, 由远到近接近花岗岩, 白钨矿的 ΣREE 逐渐升高, δEu 由正异常逐渐转变为负异常, 有与花岗岩稀土配分曲线趋于一致的趋势。白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 (144 ± 5) Ma, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始比值为 0.512 020, 其 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -9.753, 二阶段模式年龄为 1 745 Ma, 其年龄与物质来源与朱溪花岗岩的一致, 表明朱溪钨矿床是朱溪矿区隐伏花岗岩进一步演化的产物。

关键词: 朱溪钨矿; 白钨矿; 稀土; 微量元素; Sm-Nd 同位素定年

中图分类号: P618.67; P597.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2017)05-0017-14

2016年1月5日, 江西省国土资源厅通过《中国矿业报》等多家媒体报道: 江西省地质矿产勘查开发局九一二大队在景德镇朱溪钨矿外围探获 333+334 类 WO_3 资源量 286 万 t, 并有伴生铜矿 22 万 t、银矿 1 165 t。江西朱溪钨矿一跃成为世界最大钨矿, 这一超大型钨矿勘探的重大突破, 既是“就矿找矿, 摸边探底”最为成功的典范, 也是对“南钨北扩”这一论断的有力印证; 更进一步使江西乃至华南地区素有的“南钨北铜”的资源格局由此转向“南钨北扩”, 同时对华南地区成矿理论研究提出了一系列的科学问题。

前人对朱溪钨(铜)矿床地质特征及其邻区岩浆岩等已经做了初步研究^[1-3], 认为矿床形成与燕山期 146 Ma 花岗岩有密切的成因联系。但对于这一世界超大型钨矿床的成因及其成矿时代研究相对较少, 缺乏直接的、有效的成矿年代学的制约。白钨矿含有丰富的微量元素和稀土元素, 被广泛应用于钨矿床的矿床地球化学及成因研究, 均已取得了理想的示踪效果^[4-7]。自 Fryer 等^[8]首次利用 Sm-Nd 同位素方法对热液矿进行定年以来, 该方法已被广泛应用于金属矿床的同位素年代学研究。

在详细野外地质工作和室内研究的基础上, 本文以朱溪钨矿床内的白钨矿为研究对象, 运用 LA-ICP-MS 技术进行微区分析, 开展白钨矿来源及 Sm-Nd 年龄研究, 探讨朱溪超大型钨矿床形成机制及地球动力学过程。

1 矿床地质背景及特征

1.1 地质背景

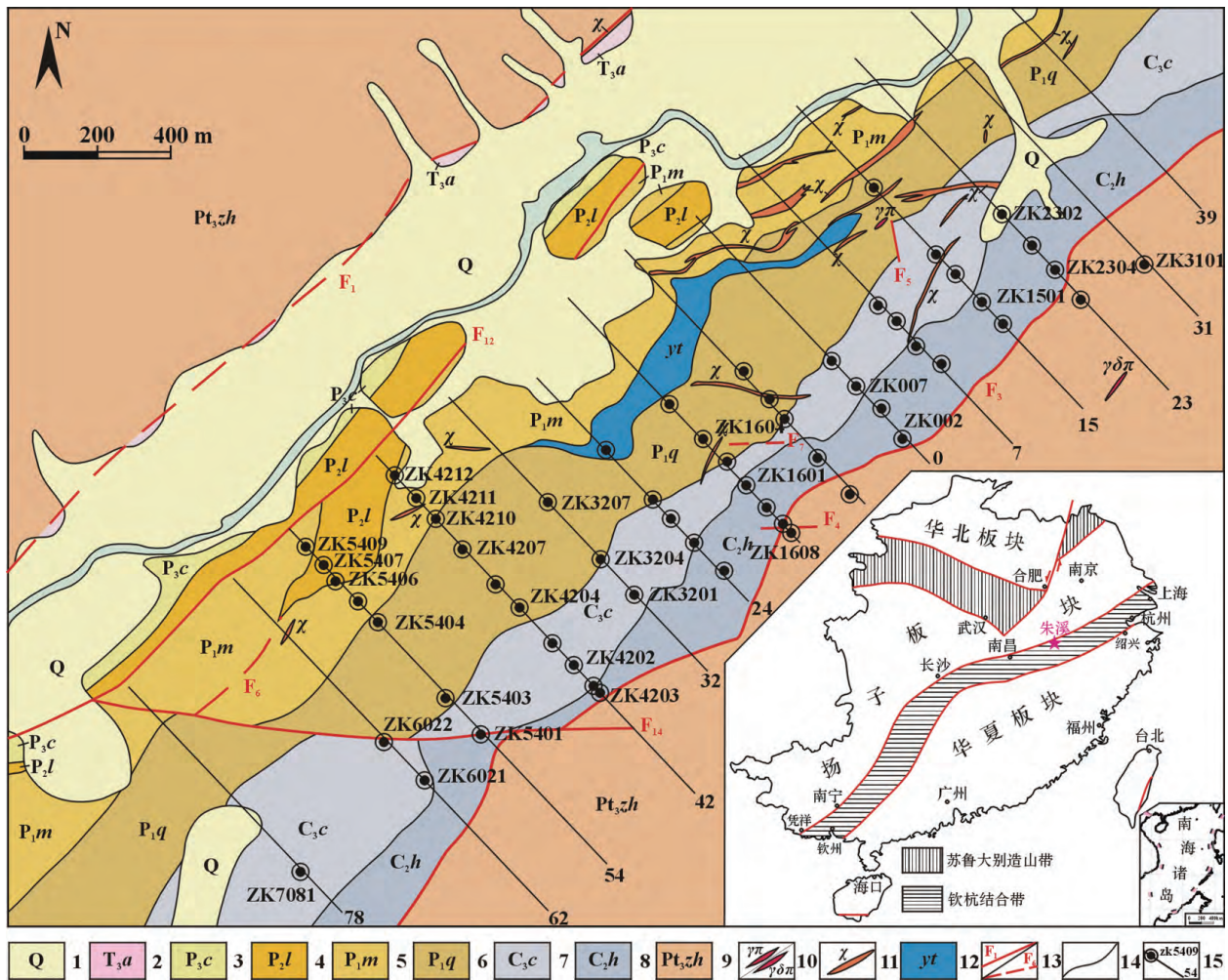
江西省朱溪钨矿位于赣东北塔前一赋春成矿带中部, 塔前一赋春是一条呈北东向展布的多金属成矿带, 位处钦(州)-杭(州)古板块结合带东段的北缘, 是宜丰-景德镇铜多金属成矿带的重要组成部分

分(图 1)。该成矿带的地质主要由新元古代浅变质岩基底和晚古生代沉积地层组成。变质岩基底由新元古代的泥砂质沉积岩夹火山岩组成, 以一套千枚岩为主夹绢云母板岩、变质粉砂-细砂岩的岩石组合。沉积盖层由石炭系-白垩系组成, 沉积于断陷盆地而后形成单斜构造。其中石炭系为一套灰岩、含碳灰岩夹白云质灰岩岩石组合, 以角度不整合覆盖在变质基底之上; 二叠系为一套海陆交替相的碎屑岩夹灰岩、灰黑色灰岩或泥灰岩夹镁质黏土岩、碳质泥岩夹灰岩、含煤碎屑岩组合; 三叠系主要由灰岩和含煤碎屑岩组成; 侏罗系-白垩系主要为陆相的砂砾岩、砂岩。在塔前一赋春成矿带内及其邻区出露了不同岩性、岩相的岩浆岩, 既有基性-超基性岩浆岩, 也有中酸性岩浆岩; 既有浅成-超浅成侵入相的岩脉、岩滴、岩株, 也有隐爆角砾岩、火山岩, 这些岩浆岩出露规模虽小, 但是对该区的成矿作用至关重要。

研究区内构造活动频繁, 以新元古代和中生代的构造作用为主, 影响范围极广。前者以紧闭线性褶皱、大型推覆构造和韧性剪切带为标志; 后者以盖层褶皱、脆性断裂和断陷盆地为特征。在中生代, 古太平洋板块向东亚陆缘的俯冲作用引起华南地区岩石圈的多阶段伸展。正是中生代这种强烈的构造-岩浆活动, 一方面地幔物质和热能不断进入到地壳中, 导致多期次的岩浆活动, 促使成矿元素进一步迁移、富集于岩浆热液中; 另一方面, 广泛的岩浆活动, 也加速了成矿流体在其通道内循环或水岩反应, 促使地层中成矿元素活化、迁移, 形成新的成矿流体, 或对早期形成的矿床(点)进行叠加和改造^[9]。

1.2 矿床地质特征

朱溪矿区以钨、铜矿为主, 伴生铅(锌)、银等, 矿体破碎零散, 数量较多, 但大部分为隐伏矿体, 地表出露较少。按照矿体在空间的产出特征, 可分为 A、B 两个大矿带和 C 零星矿体群。



1—第四系;2—安源群;3—长兴组;4—乐平组;5—茅口组;6—栖霞组;7—船山组;8—黄龙组;9—珍珠山群;10—花岗闪长岩/花岗岩;11—煌斑岩;12—绿岩蚀变带;13—断层/推测断层;14—地质界线;15—钻孔勘探线。

图1 赣东北朱溪矿区地质图

Fig. 1 Geological map of Zhuxi mining area in northeastern Jiangxi Province

A 矿带:是朱溪矿区的主要矿带,由 32 个矿体组成,包括 1、2、9、14、17 五条主要矿体,走向为北东向。矿体主要产于上石炭统黄龙组(C₂h)和珍珠山群(Pt₃zh)的不整合界面附近,约在 100 m 范围内。矿体产状与地层几乎一致。多以似层状、透镜体状的产出形态为常见。另有东西向展布的锯齿状小矿脉分布于主矿体旁^[1,10]。

B 矿带:由 26 个矿体组成,主要矿体有 32、46 号两条。大部分矿体主要产出处于下二叠统茅口组底部与石炭系船山组与黄龙组,约在接触界面 35 m 的范围内。与 A 矿带相似,产出形态同样受地层界面、构造控制,呈现出透镜状和层状,另有赋存于花岗闪长岩中的脉体^[11]。

C 零星小矿体:有 41 个,主要矿体为 61、76 与

79 号三条,主要赋存于黄龙组(C₂h)中上部、茅口组(P₁m)和珍珠山群(Pt₃zh)中。由层位和层间断裂带及侵入岩联合控制,呈脉状。矿区内矿体总体走向 NE,从 4 号勘探线到 54 号勘探线均有分布。矿体按成矿元素的富集程度可划分为含 Cu 矿体,Cu-W 矿体,及含 W 矿体。矿体在水平方向表现出一定的分布规律,在垂直方向上亦是。水平向:含 Cu 矿体在 23 号勘探线到 54 号勘探线都有发现;Cu-W 矿体主要分布在 4 号勘探线到 54 号勘探线;含 W 矿体则主要集中在 20 号勘探线再往南西的区域。垂直向:Cu-W 矿体出现在地表以下 40~500 m,含 Cu 矿体出现的最深不超过 300 m,含 W 矿体范围则较大,从地表以下 200 m 起,到 1 100 m 仍然可见。

可以看出,水平方向上从 SW 到 NE 表现为 W→W、Cu→Cu 矿体的富集规律,而垂向上自下而上为 W→W、Cu→Cu 矿体的富集规律。

2 白钨矿地球化学

2.1 样品采集与分析方法

本次对朱溪钨矿 54 线钻孔含白钨矿石榴子石夕卡岩代表性岩心进行采样(图 2),采样位置及样品特征见表 1。

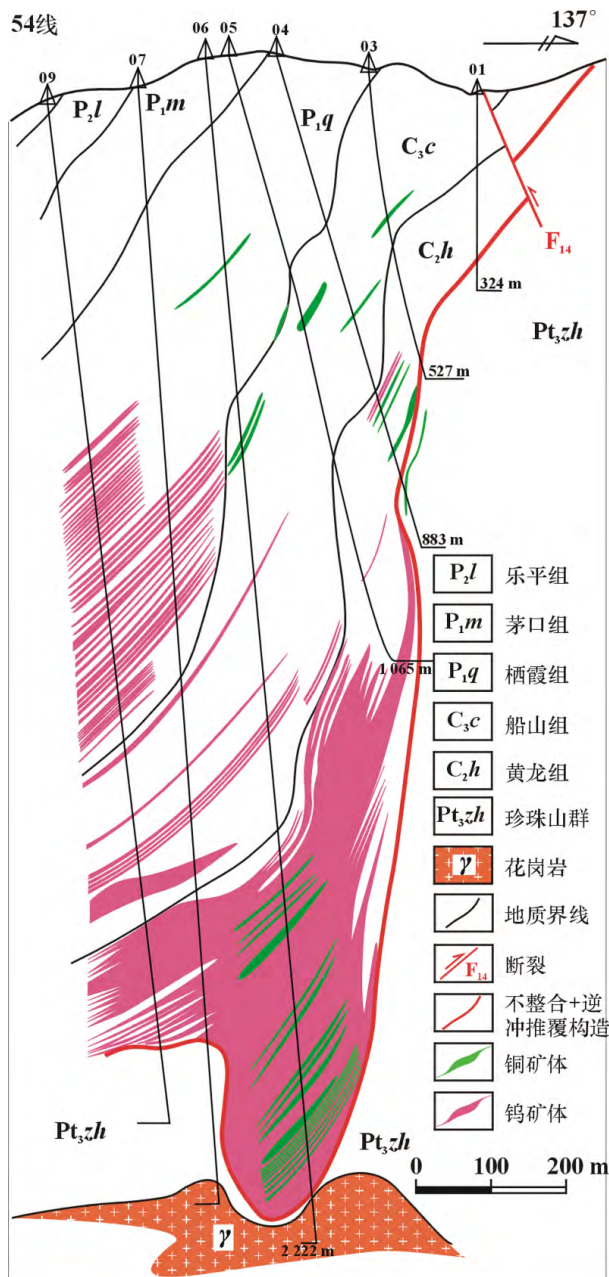


图 2 朱溪钨矿区 54 线剖面图

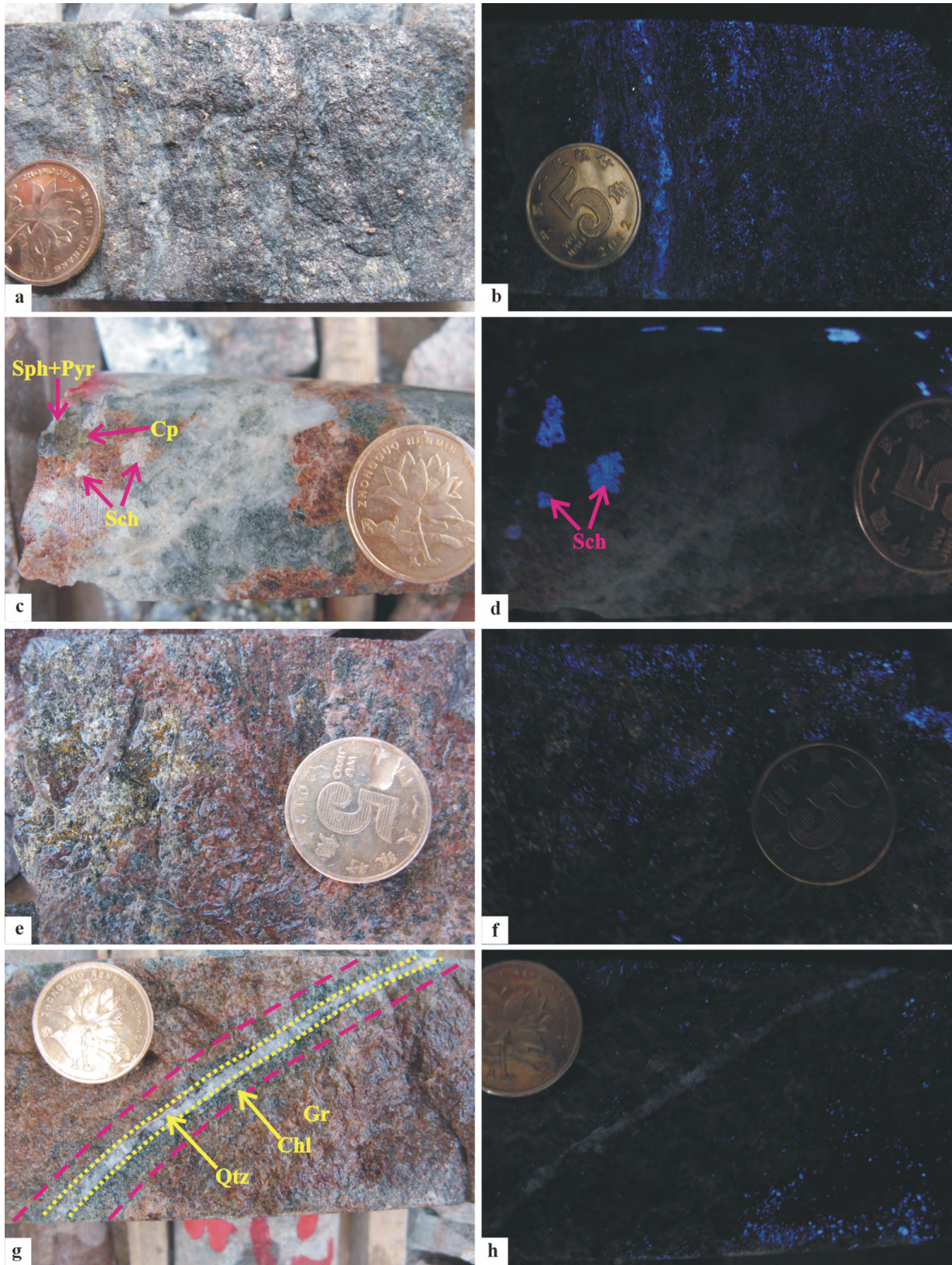
Fig. 2 The section of 54th line of Zhuxi tungsten mining area

表 1 朱溪矿区 LA-ICP-MS 白钨矿样品采样位置及样品特征
Table 1 Zhuxi scheelite sampling position and sample characteristics for LA-ICP-MS analysis

采样位置	测点编号	岩性/产状	矿化组合	白钨矿	备注
	1				
	2				
ZK5406-1575	3	石榴子石夕卡岩	浸染状白钨矿化	白色、多个白钨矿细粒	多个白钨矿样品
	4				
	5				
	5-b ₁				
	5-b ₂				
ZK5406-1604	5-b ₃	石榴子石夕卡岩	浸染状白钨矿+黄铜矿	白色、单个白钨矿细粒	多个白钨矿测点
	5-b ₄				
	5-b ₅				
	1-b ₁				
	1-b ₂				
ZK5406-1514	1-b ₃	石榴子石夕卡岩	稠密浸染状白钨矿+黄铜矿+闪锌矿	白色、单个白钨矿细粒	多个白钨矿测点
	1-b ₄				
	1-b ₅				

注:采样位置为钻孔编号-孔深(m)。

石榴子石夕卡岩样品(图 3)主要呈红褐色,块状构造,偶见石英细脉穿插其中。脉石矿物有石榴子石(75%~85%)、透辉石(5%~8%)、透闪石(5%~6%)、石英+方解石(2%~5%)、萤石(2%~5%)、硅灰石(<2%);矿石矿物有白钨矿(3%~5%)、黄铜矿(1%)、黄铁矿(1%)、闪锌矿(0.5%)、磁黄铁矿(≤0.5%)。石榴子石呈红褐色,粒度粗、中、细粒均有,偶见粗粒石榴子石被白钨矿自外向内不完全交代,呈港湾状,部分石榴子石被白钨矿全交代,白钨矿呈石榴子石外形;透辉-透闪石呈灰绿色-深绿色,细粒状,多分布于石榴石外侧、粒间或与之共生;硅灰石仅分布在石榴子石或透辉石-透闪石与大理岩接触处,呈白色针状、柱状;石英和方解石呈团块分布于石榴子石粒间;萤石呈白色细粒状。白钨矿呈白色细粒状、板状,或呈稀疏-稠密浸染状分布于石榴子石与透辉石-透闪石中,也有呈细脉-浸染状分布于石英脉两侧。黄铜矿呈金黄色细脉-浸染状、稠密浸染状一块状分布于石榴子石与透辉石-透闪石中,与白钨矿、闪锌矿、黄铜矿共生;闪锌矿为钢灰色-浅棕色,呈细脉状产于石榴子石与透辉石-透闪石中,与黄铜矿、白钨矿共生;磁黄铁矿呈棕褐色稠密浸染状产于石榴子石与透辉石-透闪石中,与闪锌矿共生,白钨矿分布于其外侧。常见石英脉穿插于石榴子石夕卡岩内,石英脉两侧具褪色蚀变,分布有墨绿色绿泥石,可见少量零星黄铁矿。



a, b—ZK5406-1514 稠密浸染状—块状 Sch, Py, Cp, Sph 夕卡岩矿石; c, d—ZK5406-1575 Gr 被 Sch 交代; e, f—浸染状黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、白钨矿化石榴子石夕卡岩; g, h—ZK5406-1604 浸染状白钨矿化石榴子石中的石英脉 (Cp—黄铜矿, Sph—闪锌矿, Py—黄铁矿, Sch—白钨矿, Gr—石榴子石, Pyr—磁黄铁矿和 Qtz—石英)。

图 3 朱溪钨矿矿石特征

Fig. 3 Zhuxi tungsten ore characteristics

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2017, 24(5)

2.2 微量元素特征

先将挑选好的样品磨成探针片,在岩矿镜下系统鉴定基础上,圈定拟进行分析的微区。在中国地质科学院国家地质实验测试中心进行 LA-ICP-MS 原位微区分析,具体分析方法及仪器参数见文献 [12-13]。

白钨矿的微量元素测试结果(表 2)显示,白钨矿中含量大于 10×10^{-6} 的微量元素有 Sr、Nb、Mo、Cr 和 Y,小于 10×10^{-6} 而大于 1×10^{-6} 的微量元素有 Pb、Zn、Ta、Zr。其中 Sr、Nb、Pb 等都是可与 Ca^{2+} 呈类质同象置换的元素,Mo、Nb、Ta 等都是可与 W^{6+} 呈类质同象置换的元素。

在岩浆作用过程中,钨矿的生成往往与偏碱性的花岗岩有关,W 与 Sn、Mo、Nb、Ta 和 REE 等元素有共同演化的趋势,其演化特征经常受主要造岩元素的影响,同时与微量元素也有一定依赖关系 [14]。Mo、Bi、Sn、Nb、Ta、W 等元素常富集于岩浆结晶分异晚期形成的高温气化热液中,由于这些元素与 W 在离子半径、离子电位或电负性等化学性质上近似,因此,在钨的独立矿物(黑钨矿和白钨矿)中以类质同象置换的方式得到一定程度的富集,尤其是 Mo 在白钨矿中更为富集 [15-16]。朱溪白钨矿中 Mo、Nb、Ta 富集,Mo 含量为 $(1.078 \sim 4.648) \times 10^{-6}$,平均为 2.494×10^{-6} ;白钨矿具有较低的 Rb/Sr < 0.04 , Nb/Ta = $1.69 \sim 8.16$, Zr/Hf = $3.06 \sim 6.75$,均远低于原始地幔相应值(分别为 0.031, 14 和 30.74) [17],显示出成矿物质的壳源特征,这与华南地区主要与岩浆热液有关的白钨矿相似 [15]。此外,朱溪白钨矿亲石元素 Sr、Ba 较为富集,Sr 含量为 $(29.96 \sim 71.63) \times 10^{-6}$,平均为 43.12×10^{-6} 。朱溪矿区白钨矿主要赋存于岩体与大理岩接触带的夕卡岩中。矿区岩体(黑云母花岗岩或花岗斑岩)侵入于石炭纪—二叠纪碳酸盐岩引起强烈的双交代作

用,引起围岩中的 Ca^{2+} 被大量带入气水热液,与热液中 Si、Al、Ca 等形成硅灰石、透辉石、石榴子石等,由于赣东北地区石炭纪—二叠纪碳酸盐岩为海相沉积环境,富 Ba、Sr,直接导致气水热液呈富 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} ,这可能是白钨矿中富 Ba、Sr 的一个重要原因。另一方面在矿物中 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 成类质同象置换的离子主要为 K^{+} 和 Ca^{2+} ,且其优先进入富 K 的矿物(如绢云母)中,在热液 K/Ca 比值较低的情况下才大量进入富 Ca 矿物中 [18],朱溪后期退变质阶段水化脱钙作用的同时,将引起黑云母花岗岩发育强烈的绢云母化,此过程将降低热液的 K/Ca 比值,这可能是热液中 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 能够大量进入白钨矿中的又一个重要原因。

2.3 稀土元素(REE)特征

朱溪白钨矿的稀土元素分析结果见表 3,朱溪矿床白钨矿的 $\sum \text{REE} = (3.25 \sim 229.95) \times 10^{-6}$,表现出 REE 含量偏低、且含量变化大的特点, LREE/HREE = $9.72 \sim 467.93$, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 36 \sim 19983.97$,显示 LREE 明显富集, LREE 与 HREE 之间存在显著的分馏; Y 与 $\sum \text{REE}$ 间呈正相关(图 4a), W 与 $\sum \text{REE}$ 间呈负相关(图 4b)。所测试的不同样品,如 ZK5406-1514 样品的白钨矿 1-b_4 测点与 ZK5406-1604 样品 5-b_1 测点的 $\sum \text{REE}$ 变化范围为 $(3.25 \sim 229.95) \times 10^{-6}$,其变化幅度高达两个数量级。即使对于同一个样品 X5406-1514 其变化范围也很大 $(3.25 \sim 24.86) \times 10^{-6}$ 。对于单个稀土元素含量也是如此,如 ZK5406-1575 中 Nd $(0.77 \sim 15.38) \times 10^{-6}$, Sm $(0 \sim 1.76) \times 10^{-6}$; ZK5406-1514 的 Nd $(0.35 \sim 5.52) \times 10^{-6}$, Sm $(0.17 \sim 1.11) \times 10^{-6}$ 。值得注意的是,同一白钨矿内其 Sm/Nd 值变化较小 $(0.07 \sim 0.48)$,这明显不同于湘西沃溪金锑钨矿床白钨矿的特征 [5,19],后者白钨矿的 Sm/Nd 值通常大于 1.0,部分高达 20 以上。

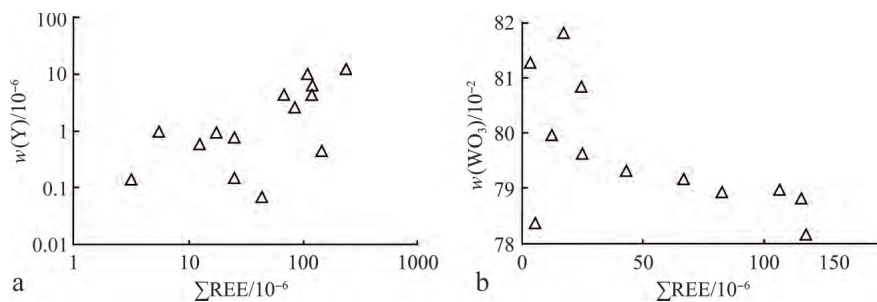


图 4 朱溪白钨矿 Y- $\sum \text{REE}$ 与 WO_3 - $\sum \text{REE}$ 图解

Fig. 4 Zhuxi scheelite Y- $\sum \text{REE}$ and WO_3 - $\sum \text{REE}$ diagrams

表 2 朱溪矿区白钨矿中微量元素含量及相关参数表
Table 2 The content of trace elements in Zhuxi scheelite mining area and related parameters

样号	测点																																	
	Sr	Nb	Mo	Cr	Zn	Pb	Ta	Y	Zr	Tl	Ga	Ge	Rb	Cd	Hf	Er	Sn	Th	Ba	U	Sc	V	Co	Ni	Cu	In	Ge	Sb	Cs	Sr/Rb	Nb/Ta	Zr/Hf		
ZK5406-1575	1	29.96	48.14	1.698	6.11	1.55	2.90	7.12	0.45	4.89	0.97	0.75	0.38	0.01	0.70	0.86	0.76	0.82	2.06	0.10	8.34	<	<	0.03	1.07	0.94	<	0.06	0.08	0.02	0.000	3	6.76	5.67
	2	71.63	19.58	1.105	1.05	<	2.47	6.03	<	4.10	1.00	0.70	0.16	<	0.60	0.68	0.16	<	0.38	<	0.95	<	0.02	0.04	<	<	0.02	0.06	<	<	<	<	3.24	6.08
	3	34.75	28.76	2.757	2.01	1.10	2.49	5.64	0.07	4.19	0.98	0.36	0.42	0.02	0.36	0.82	0.31	<	0.21	0.03	0.55	0.03	<	0.06	2.13	0.72	0.00	0.15	0.09	0.00	0.000	6	5.10	5.12
	4	34.49	40.44	4.648	2.82	2.14	4.96	4.40	3.38	0.95	0.29	0.47	0.05	0.89	0.76	0.28	<	0.15	0.16	1.43	<	0.03	0.04	2.00	<	0.00	0.28	0.13	0.02	0.001	4	8.16	4.43	
	5	46.18	26.23	3.812	190.2	0.46	1.60	5.34	0.15	4.51	0.91	0.13	<	1.50	0.94	0.18	0.14	0.06	0.50	0.10	0.06	0.02	0.08	<	0.09	<	0.33	<	<	<	<	4.91	4.79	
ZK5406-1604	5-b_1	45.04	28.09	4.265	3.86	<	1.88	5.7	12.30	3.58	1.00	0.78	0.64	<	0.34	0.87	0.37	0.21	0.16	0.06	0.85	0.03	<	0.03	<	0.01	0.07	0.06	0.01	<	4.92	4.12		
	5-b_2	45.36	32.54	3.141	3.36	8.16	1.82	5.57	10.25	3.96	0.99	0.40	0.46	0.03	0.28	0.77	0.28	0.22	0.17	0.06	0.82	0.01	0.07	0.09	1.08	<	0.03	0.14	0.05	0.57	0.000	7	5.84	5.13
	5-b_3	46.47	24.67	3.709	3.92	0.44	1.83	5.02	2.66	2.6	1.01	0.21	0.42	<	0.21	0.85	0.16	<	0.14	<	0.24	0.12	0.02	0.01	0.98	0.22	0.02	0.07	<	0.00	<	4.91	3.06	
	5-b_4	52.46	38.50	2.653	4.47	<	1.72	5.86	6.52	3.61	1.03	0.45	0.46	0.04	0.92	0.87	0.37	0.32	0.34	0.22	1.98	0.11	0.01	0.10	<	0.05	0.24	0.04	0.000	8	6.57	4.14		
	5-b_5	47.18	32.60	3.271	4.09	0.96	1.87	5.13	4.47	4.54	1.03	0.44	0.16	0.24	0.73	0.27	0.41	0.34	<	2.21	0.08	0.01	0.01	<	<	0.02	0.04	0.18	0.005	1	6.35	5.93		
ZK5406-1514	1-b_1	33.78	13.82	1.490	2.89	0.13	1.52	3.55	2.09	0.72	<	0.14	<	0.06	0.49	0.16	0.30	0.12	0.05	0.20	0.31	0.01	<	<	0.00	0.16	<	0.03	<	3.89	4.23			
	1-b_2	33.15	17.49	1.385	0.81	0.16	1.48	3.81	0.78	2.98	0.71	0.04	<	0.01	0.22	0.54	0.16	0.05	0.12	<	0.33	0.07	0.01	0.01	0.69	0.05	0.01	<	0.03	0.02	0.000	3	4.60	5.55
	1-b_3	38.19	5.73	1.104	2.49	0.29	1.15	3.28	0.99	3.26	0.70	0.06	<	0.03	0.06	0.48	0.22	<	0.08	0.05	0.07	0.28	0.01	<	0.18	<	0.02	0.18	0.03	0.10	0.000	8	1.75	6.75
	1-b_4	57.71	4.94	1.078	2.61	0.06	1.40	2.93	0.14	2.47	0.65	0.02	<	0.03	0.13	0.45	0.18	0.06	0.08	<	0.05	<	0.02	0.07	<	0.01	<	0.03	<	0.000	5	1.69	5.46	
	1-b_5	30.51	12.85	1.298	3.22	2.07	1.43	3.16	0.95	2.13	0.62	0.14	0.37	0.12	0.18	0.42	0.14	0.57	0.08	<	0.28	<	<	<	0.31	0.33	0.00	0.20	<	0.25	0.003	9	4.06	5.09
均值	43.12	24.96	2494	17.26	1.52	1.85	4.87	3.19	3.49	0.89	0.34	0.37	0.06	0.48	0.70	0.27	0.31	0.3	0.11	1.23	0.10	0.02	0.05	1.05	0.39	0.01	0.15	0.05	0.11	0.001	4	4.85	5.04	

注:表中符号“<”代表仪器精度范围内未检测到有效值,“—”代表未获得有效值。

表 3 朱溪矿床白钨矿中稀土元素含量及相关参数表

Table 3 The content of REEs in Zhuxi scheelite mining area and related parameters

样号	测点														LREE/(La/ Yb) _N		δCe	δEu	La/Ho	Y/Ho									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE					LREE	HREE							
ZK5406-1575	1	47.24	68.71	6.46	15.38	1.76	1.93	0.60	0.01	0.02	0.01	0.00	<	0.02	0.01	0.05	0.00	0.02	0.03	12.30	229.95	211.10	18.85	11.20	203	0.27	0.33	1.26	76.90
	2	26.96	49.84	6.11	15.65	0.43	0.21	0.11	0.00	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	<	99.41	99.20	0.21	467.93	2.417	2.22	0.91	0.12	0.00				
	3	14.75	20.42	2.15	4.87	0.34	0.16	0.10	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.06	0.03	0.07	42.95	42.69	0.26	167.36	181	2.03	0.79	20.00	174				
	4	26.74	26.82	2.51	6.81	0.90	0.36	1.14	0.13	0.65	0.12	0.38	0.03	0.06	0.01	4.40	66.66	64.14	2.51	25.51	309	1.10	0.63	1.11	37.54				
	5	15.40	7.74	0.47	0.77	<	0.03	0.03	0.01	0.04	0.00	0.06	0.01	0.05	0.00	0.15	24.62	24.42	0.20	122.59	235	9.06	0.36	5.60	101.20				
ZK5406-1604	5-b_1	72.87	45.72	13.34	67.10	11.09	0.98	10.41	1.02	4.78	0.81	1.43	0.10	0.26	0.03	12.30	229.95	211.10	18.85	11.20	203	0.27	0.33	1.26	76.90				
	5-b_2	35.00	27.09	6.25	25.01	4.25	0.36	4.27	0.42	2.26	0.44	1.08	0.06	0.21	0.03	10.25	106.73	97.95	8.77	11.16	119	0.25	0.41	0.94	23.30				
	5-b_3	26.27	21.51	5.71	23.42	2.60	0.22	1.82	0.17	0.72	0.08	0.17	0.01	0.05	0.01	2.66	82.76	79.72	3.04	26.22	378	0.29	0.41	2.09	32.73				
	5-b_4	39.54	36.55	6.69	25.98	3.68	0.93	3.06	0.20	0.75	0.11	0.22	0.02	0.04	0.02	6.52	117.78	113.36	4.42	25.66	722	0.82	0.50	1.83	58.93				
	5-b_5	41.79	33.92	7.41	26.65	2.51	0.75	1.74	0.12	0.52	0.09	0.16	0.02	<	0.01	4.47	115.69	113.03	2.66	42.54	19.984	1.04	0.44	1.28	49.64				
ZK5406-1514	1-b_1	3.10	5.55	0.63	1.98	0.44	0.26	0.21	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01	0.59	12.35	11.96	0.39	30.38	107	2.28	0.92	1.21	54.89				
	1-b_2	4.68	11.08	1.44	5.52	1.11	0.37	0.46	0.03	0.09	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.78	24.86	24.20	0.65	37.00	501	1.36	1.04	2.26	52.97				
	1-b_3	1.53	1.85	0.24	1.02	0.29	0.07	0.16	0.02	0.15	0.04	0.09	0.00	0.03	0.02	0.99	5.52	5.00	0.51	9.72	36	0.92	0.68	0.61	27.09				
	1-b_4	1.31	1.08	0.10	0.35	0.17	0.07	0.10	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	<	0.01	0.14	3.25	3.09	0.16	19.48	309	1.60	0.53	1.43	47.93				
	1-b_5	3.80	7.35	0.94	3.30	0.91	0.31	0.29	0.03	0.14	0.02	0.08	0.01	0.05	0.01	0.95	17.23	16.60	0.62	26.68	51	1.44	0.93	1.15	42.00				

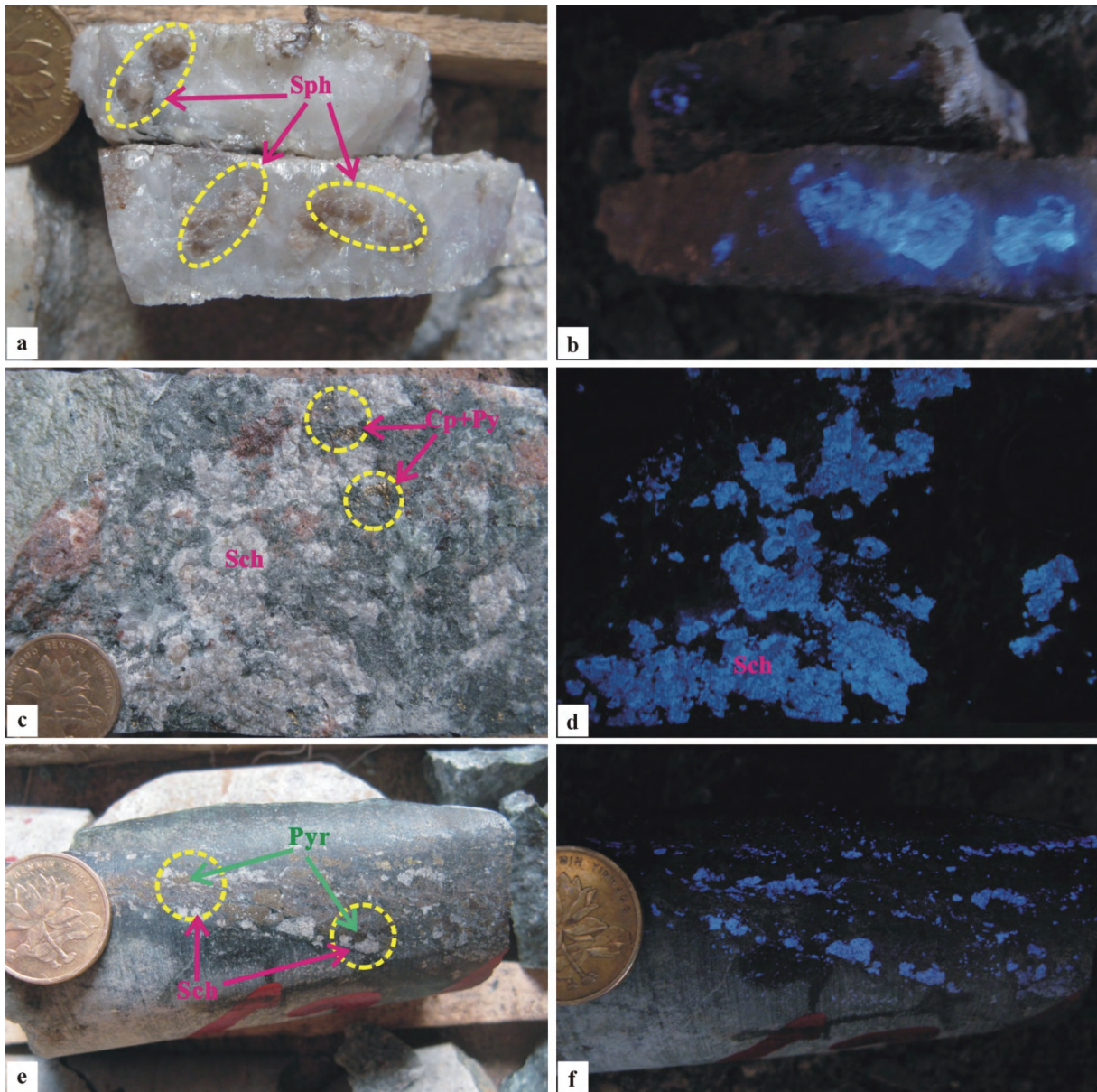
注:表中符号“<”代表仪器精度范围内未检测到有效值。

3 白钨矿 Sm-Nd 同位素测年

3.1 样品的采集与分析

本次用于白钨矿 Sm-Nd 同位素分析的样品共 5 件, 其中 1 件采自蚀变花岗岩内绢云母石英脉 (ZK4210-927), 其余 4 件均采自夕卡岩或白云质大理岩内夕卡岩脉中。两类样品中白钨矿呈白色、米黄色、浅棕色, 粒度有中粗粒、细粒状 (图 5), 样品详细特征见表 4。

大理岩内脉状夕卡岩 (ZK4210-1364) 矿物有石榴子石 (3%)、透辉石 (15%)、透闪石 (15%)、蛇纹石 (15%)、方解石、白云石等碳酸盐矿物 (52%)。黄铜矿、白钨矿常呈细脉浸染状, 夕卡岩矿物呈分带性, 石榴子石呈脉状产于细粒状透辉石、透闪石中, 外侧为蛇纹岩、大理岩。黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿、白钨矿以浸染状分布于夕卡岩脉中, 透辉石蛇纹石夕卡岩脉中有细脉—浸染状黄铜矿; 细粒—中粗粒状白钨矿分布于透辉石石榴子石脉中, 也有呈脉状产出于蛇纹石、透辉石夕卡岩中。



a, b—ZK4210-927 花岗岩内绢云母石英脉中的棕黄色浸染状粗粒状白钨矿; c, d—ZK4210-1364 大理岩中浸染状黄铜矿、黄铁矿、白钨矿夕卡岩脉; e, f—ZK5406-1756 夕卡岩中白钨矿黄铁矿自边缘向内交代 (Cp—黄铜矿、Sph—闪锌矿、Pyr—黄铁矿、Sch—白钨矿)。

图 5 朱溪白钨矿 Sm-Nd 同位素分析样品特征

Fig. 5 Sample features of the scheelite for Sm-Nd isotope analysis in Zhuxi

表 4 朱溪白钨矿 Sm-Nd 同位素测年样品特征

Table 4 The characteristics of scheelite samples for Sm-Nd isotopic dating in Zhuxi

样品编号	赋存岩性	形态	分布形式	矿物组合
ZK4210-927	花岗岩内绢云母石英脉	米黄色、浅棕色, 粗粒状, 大者可达 2 mm×5 mm	稀疏浸染状	白钨矿—绢云母+石英
ZK4210-1364	透辉石夕卡岩内晚期石榴子石脉	白色, 中粗粒	稠密浸染状	白钨矿—石榴子石
ZK4210-1579	白云质大理岩内叶蜡石夕卡岩脉	棕色、锥形、粒径可达 0.5~1 cm×0.8~1.2 cm	团块状、块状	白钨矿—叶蜡石
ZK4211-1745	透辉石石榴子石夕卡岩	白色、少量米黄色, 细粒	浸染状	白钨矿+黄铜矿+黄铁矿
ZK5406-1756	白云质大理岩内蛇纹石叶蜡石夕卡岩脉	白色, 中粗粒状, 大者可达 2 mm×4 mm	细脉浸染状	白钨矿+黄铜矿+黄铁矿+闪锌矿—叶蜡石

注: 样品编号为钻孔号—孔深(m)。

表 5 朱溪钨矿床内白钨矿 Sm-Nd 同位素组成

Table 5 The composition of Sm-Nd isotopic in scheelite of Zhuxi tungsten deposit

样品编号	$w(\text{Sm})/10^{-6}$	$w(\text{Nd})/10^{-6}$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 1\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	T_{DM2}/Ma
ZK4210-927.1	5.692 0	27.920 0	0.123 3	0.512 130±0.000 004	-8.560	1 639
ZK4210-1364.4	12.830 0	56.740 0	0.136 8	0.512 145±0.000 003	-8.514	1 634
ZK4210-1579.3	3.010 0	13.420 0	0.135 7	0.512 146±0.000 003	-8.475	1 630
ZK4211-1745	0.257 6	1.956 0	0.079 7	0.512 091±0.000 008	-8.519	1 642
ZK5406-1756	1.094 0	4.073 0	0.162 4	0.512 168±0.000 003	-8.538	1 632

在系统的野外和室内观察的基础上, 将待测样品碎至 40~60 目, 经重选使白钨矿初步富集, 在双目显微镜下借助荧光剔除杂质, 使白钨矿纯度超过 99%, 最后将纯净的白钨矿碎至 200 目, 送至武汉地质矿产研究所同位素实验室进行 Sm-Nd 同位素测试。Sm、Nd 含量采用同位素稀释法测试, Nd 同位素比值通过对提纯的样品直接测定, 白钨矿样品的测试流程详见文献[19]。

3.2 测试结果

朱溪 5 件白钨矿样品的 Sm 和 Nd 含量及其同位素组成显示(表 5), 夕卡岩或大理岩内夕卡岩脉中白钨矿样品中 Sm ($0.257 6 \sim 12.83$) $\times 10^{-6}$, Nd ($1.956 \sim 56.74$) $\times 10^{-6}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}=0.079 7 \sim 0.162 4$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.512 091 \sim 0.512 168$; Sm、Nd 含量、 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值有随着标高增加而增加的趋势。蚀变花岗岩内绢云母石英脉内白钨矿 Sm、Nd 含量及 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 值均与夕卡岩中白钨矿样品相近, 且其与夕卡岩中白钨矿均形成于退变质阶段, 其形成时代相近。本次采用 ISOPLOT 软件对 5 件白钨矿 Sm-Nd 同位素数据进行等时线拟合, 获得其 Sm-Nd 等时线年龄为 (144 ± 5) Ma, 代表朱溪钨矿床的形成时代, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始值为 $0.512 020 \pm 0.000 004$ (图 6),

其 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -9.753 , 模式年龄为 1 745 Ma。

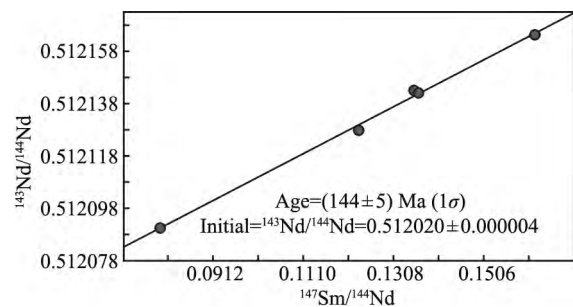


图 6 朱溪钨矿床白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄图

Fig. 6 The scheelite Sm-Nd isochron age plot for the Zhuxi tungsten deposit

4 讨论

4.1 白钨矿稀土配分曲线类型及特征

朱溪白钨矿的 REE 球粒陨石标准化配分曲线(图 7) 均呈明显的轻稀土 (LREE) 富集特征, LREE/HREE 比值相对较高 ($9.72 \sim 467.93$), 这明显不同于湘西沃溪金钨矿床白钨矿、大坪白钨矿的 MREE 富集型^[5-6]、西澳大利亚太古宙绿岩带型金矿白钨矿的 I 类 REE 的组成^[20-21], 也不同于华南石英脉型白钨矿物(如西华山、行洛坑、大吉山), 而相似于法国 Coatan Noz 石榴子石夕卡岩中白钨矿

以及国内滇东南南秧田夕卡岩型白钨矿、四川雪宝顶矿床^[7]以及华南与斑岩型白钨矿,如阳储岭、香炉山、柿竹园等^[22],均属轻稀土富集型。

由朱溪白钨矿的稀土配分曲线(图7)特征,将其细化为3种类型:第一种为 δEu 为正异常的轻稀土富集型, $\delta\text{Eu}=1.44\sim 9.06$,该类型的白钨矿主要分布在矿体的上部和中部(图7a、7b);第二种 δEu 和 δCe 为负异常的轻稀土富集型, $\delta\text{Eu}=-0.25\sim -0.82$, $\delta\text{Ce}=-0.33\sim -0.50$,该类型的白钨矿主要分布在矿体的下部(图7c);第三种为 δEu 无异常($\delta\text{Eu}=0.92\sim 1.10$)的轻稀土富集型,该类型的白钨矿比较少,但在矿体的上、中、下部位均有产出(图7a、b、c)。

综上所述,朱溪白钨矿的稀土配分曲线主要为2种类型,即第一和第二种类型。在空间上,由上向下,由 δEu 为正异常的轻稀土富集型白钨矿向 δEu 为负异常的轻稀土富集型转变,其稀土总量呈逐渐升高趋势(图7d)。

4.2 Ce、Eu异常对白钨矿物质来源的指示

朱溪白钨矿Ce异常不明显, $\delta\text{Ce}=0.33\sim 1.01$,平均为0.65,相似于与壳源成矿物质有关的滇南南秧田夕卡岩型和石英脉型白钨矿($\delta\text{Ce}=0.81\sim 0.92$,平均为0.88)^[4],略低于云南大坪白钨矿($\delta\text{Ce}=\text{---}$

$0.96\sim 1.01$,平均为0.97)^[6]和湖南沃溪白钨矿($\delta\text{Ce}=0.87\sim 1.57$,平均为1.12)^[5]。同时,朱溪白钨矿与成矿岩体(黑云母花岗岩、花岗斑岩) δCe 值基本具有很好的一致性,在一定程度上预示着黑云母花岗岩、花岗斑岩为朱溪成矿物质的主要来源。

钨矿物的 δEu 值是成岩成矿物质来源的重要标志之一,其数值大小不仅取决于岩浆的分异程度,而且与成岩成矿的氧化-还原条件、pH值有密切关系^[22-23]。在高温条件下($> 250\text{ }^\circ\text{C}$)Eu主要以 Eu^{2+} 的形式存在,在低温条件下以 Eu^{3+} 为主^[24]。Kravchuk等^[25]通过实验证明,当氯化物水溶液与花岗岩质熔体平衡时,Eu以 Eu^{2+} 形式存在。朱溪矿床形成于还原环境,白钨矿的形成温度集中于 $174\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$,反映出朱溪矿床白钨矿形成阶段 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 均有^[26]。在白钨矿中, Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 均可置换 Ca^{2+} ^[5,27],若 $\delta\text{Eu}>1$,表现为 Eu^{3+} 的行为,则Eu含量的变化必与Sm、Gd的含量变化同步,二者呈正相关,而Eu异常的变化范围则很小;若正Eu异常表现为 Eu^{2+} 的行为,由于其离子半径较大,则Eu相对其他REE离子的分配是独立的行为,富集系数决定其在热液中的浓度,Eu异常大小取决于白钨矿中Sm、Gd的富集程度,二者呈负相关^[28]。朱溪白钨矿的 δEu 变化范围(图8)较大($\delta\text{Eu}=0.25\sim$

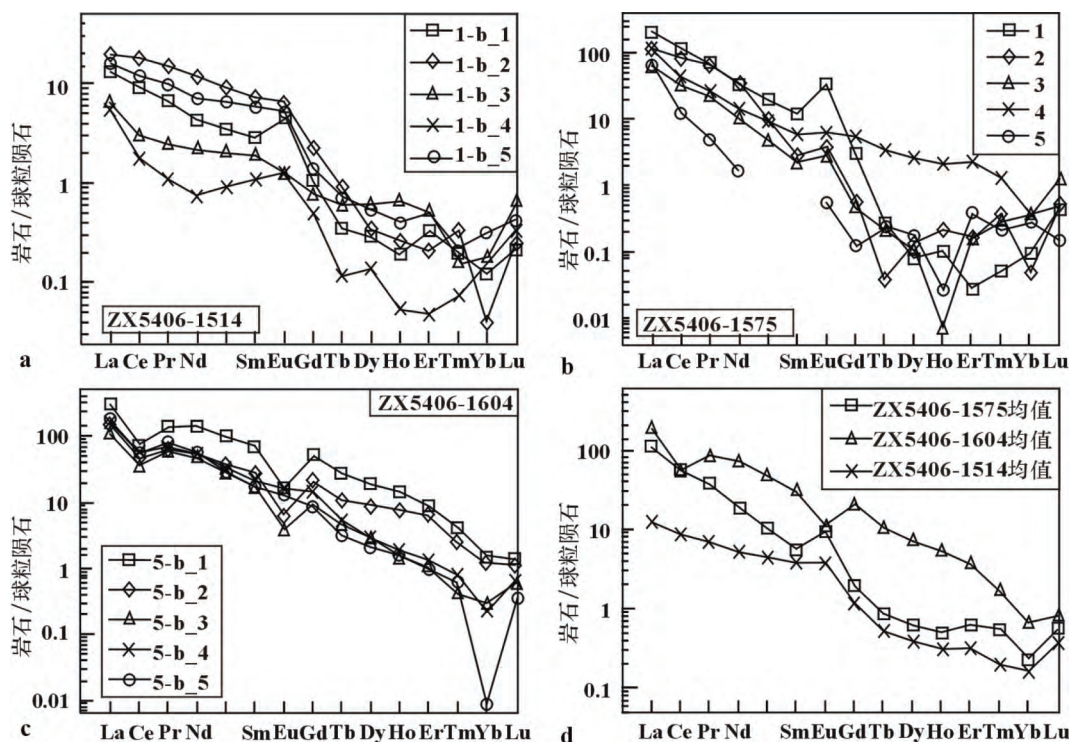


图7 朱溪矿床白钨矿稀土元素配分曲线图

Fig. 7 Zhuxi deposit scheelite REE distribution curves

9.06), 大部分样品的 δEu 异常与 Sm、Gd 的富集趋势呈负相关的特征; 另一部分样品的 δEu 异常与 Sm、Gd 的富集趋势呈正相关的特征, 表明朱溪钨矿床的白钨矿 Eu 正异常既表现为 Eu^{3+} 的行为, 也有表现为 Eu^{2+} 的行为, 表明白钨矿的沉淀过程中, 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^[29-30]。

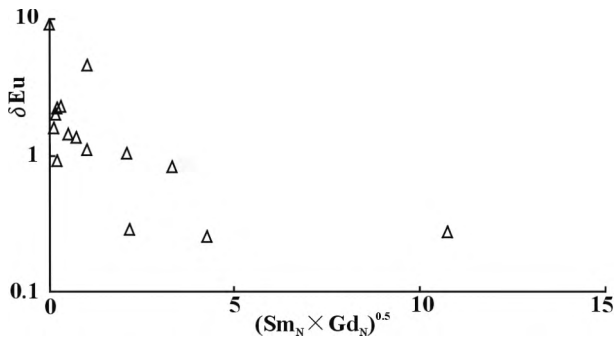


图8 朱溪白钨矿中 $\delta\text{Eu}-(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}$ 图
Fig. 8 Zhuxi scheelite $\delta\text{Eu}-(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}$ diagram

研究表明, Eu 元素亏损或富集异常是因为热液蚀变引起的^[31-32]。朱溪成矿热液和白钨矿中较高的 Eu^{2+} 的含量可能与黑云母花岗岩、花岗斑岩的蚀变有关。黑云母花岗岩、花岗斑岩中具 Eu 正异常的斜长石等含钙矿物在发生绢云母化等蚀变时, 会析出 Na^+ 和部分 Ca^{2+} , 同时形成碳酸盐矿物和石英等; 另外白钨矿中较高的 Eu^{3+} 的含量可能与石榴石、透辉石的生成有关。

综上所述, 朱溪石榴子石夕卡岩中, 白钨矿内 Eu 正、负异常均有, 表明白钨矿的沉淀过程中, 其沉淀的溶液环境是不断变化的, 反映其热液体系可能处于一种不断变化的动力学环境。

4.3 Y/Ho 分异作用对成矿流体的指示

由于 Y 与 Ho 的离子半径接近, Bau 和 Moller^[20]

认为同期结晶的矿物中 Y/Ho 与 La/Ho 之间的比值具有相似性, 而不同期次的矿物则会呈现负相关性。朱溪矿区白钨矿和石榴子石(世代)Y-Ho 变化趋势明显相似(图 9b), 表明白钨矿与早期石榴石经历了相同或相近的演化过程。恒定的 Y/Ho 值是结晶环境稳定的表现, 故同期结晶的矿物在 Y/Ho-La/Ho 图上大致会呈水平分布^[20,33], 然而朱溪矿区白钨矿与石榴子石的数据并无水平分布趋势, 即使是同一样品的不同测试位置其数据也会呈现非水平分布, 呈分散状态(图 9a)。对于 Y/Ho-La/Ho 图解中数据的分散, Bau 和 Moller^[20] 认为可能是由于富含 LREE 的部分丢失, 导致样品提供的 REE 分布信息不能反映热液体系的初始 LREE 特征; 但是本次研究所采集的样品均来自新鲜样品且富含 LREE 的矿物, 不应是导致 Y/Ho-La/Ho 分散的原因。从 Y 与 Ho 之间的变化特征看, 不同矿物中 Y 与 Ho 之间具有明显的正相关性(图 9b), 体现了 Y 与 Ho 之间地球化学行为的一致性。朱溪白钨矿 Y、Ho 含量变化范围大 ($\text{Y}/\text{Ho}=0\sim 101$), 可能反映朱溪矿区白钨矿和石榴石是不同阶段形成, 即便同一阶段形成的矿物因其环境的变化, 导致其稀土元素的分异的不均一性, 可能是导致 Y/Ho-La/Ho 数据的分散的主要原因。

4.4 成矿时代

朱溪矿区深部隐伏黑云母花岗岩锆石 U-Pb 年龄为 $(146.9 \pm 0.97) \sim (152.9 \pm 1.7)$ Ma^[1-2,26]; 花岗斑岩锆石 U-Pb 年龄为 $(148.4 \pm 3.4) \sim (150.6 \pm 1.9)$ Ma^[34]; 黑云母花岗岩与花岗斑岩的形成时代在误差范围内基本一致, 两者为同一时代的岩浆岩不同演化阶段的产物, 表明朱溪花岗岩体的结晶年龄为 $(146.9 \pm 0.9) \sim (152.9 \pm 1.7)$ Ma。朱溪白钨矿的 Sm-Nd 同位素等时线年龄为 (144 ± 5) Ma, 朱

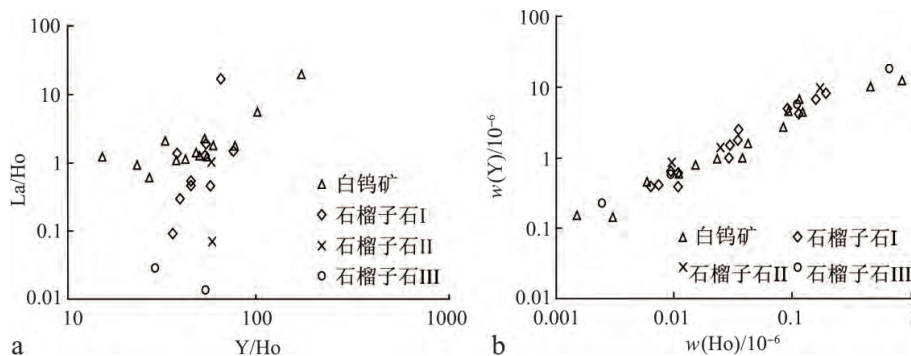


图9 朱溪白钨矿、石榴子石 Y/Ho-La/Ho 和 Y-Ho 图解
Fig. 9 Zhuxi scheelite, garnet Y/Ho-La/Ho and Y-Ho diagrams

溪钨矿成矿作用与朱溪花岗岩成岩作用几乎是同步或略晚于成岩作用, 表明了朱溪超大型钨矿床是朱溪花岗岩进一步演化的产物。

在塔前一朱溪—赋春成矿西段的塔前钨钼矿的辉钼矿的 Re-Os 等时线年龄为 (162 ± 2) Ma^[35], 比朱溪钨矿床的成矿年龄早 18 Ma \pm ; 该矿带东段的珍珠山钨、锡、铋、钽矿区花岗岩的锆石 U-Pb 年龄为 $130 \text{ Ma} \pm$ ^[9], 比朱溪钨矿晚了约 14 Ma, 这表明塔前一朱溪—赋春成矿带在燕山期至少存在三期成岩成矿作用, 即 $160 \text{ Ma} \pm$ 、 $145 \text{ Ma} \pm$ 和 $130 \text{ Ma} \pm$ 。

无独有偶, 赣北九江地区另一个超大型钨矿床——大湖塘钨矿床的辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为 144 Ma ^[36], 与赣东北朱溪钨矿东西呼应, 且均位于钦杭结合带的北缘(图 10), 这表明了 $145 \text{ Ma} \pm$ 是赣北地区一次重要的钨矿成矿时期。同时, 也显示钦杭结合带北缘是一条重要的钨成矿带, 有可能已经延伸到皖东南地区, 如东源斑岩型钨矿床的成岩成矿年龄均为 146 Ma ^[37]。

就成岩成矿时代而言, 赣北地区的主要金属矿床及其成矿岩体的时代可划分三期: 第一期成矿作用以铜多金属矿床为主, 其成矿时代为 $170 \text{ Ma} \pm$, 主要分布在钦杭结合带的中心部位, 如德兴铜矿^[38-39]、银山银多金属矿^[40]、七宝山铜多金属矿^[41]; 第二期成矿作用以钨多金属矿床为主, 其成矿时代为 $145 \text{ Ma} \pm$, 主要分布在钦杭结合带的北部

边缘, 如大湖塘铜钨矿床、朱溪铜钨矿床等; 第三期成矿作用以钨锡多金属矿床为主, 其成矿时代为 $125 \text{ Ma} \pm$, 主要分布在香炉山^[42]、彭山—云山^[43]、莲花山^[44]等组成的近东西向成矿带上。在空间上, 由南向北, 其成岩成矿时代呈逐渐年轻化的总趋势。

4.5 白钨矿 Sm-Nd 同位素示踪

朱溪矿区 5 件白钨矿样品的 Sm-Nd 等时线对应的初始 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -9.753 , 其二阶段模式年龄为 T_{DM2} 为 1745 Ma , 暗示白钨矿来源于古元古代的变质基底; 朱溪矿区隐伏花岗岩的锆石的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 变化范围较大, 但主峰值为 $-6.01 \sim -10.73$, 其二阶段模式年龄 T_{DMc} 变化在 $1570 \sim 1940 \text{ Ma}$ (未刊数据), 则表明朱溪白钨矿是由其深部隐伏的花岗岩演化而来的, 与矿区的地质特征相一致。就白钨矿 Sm-Nd 同位素示踪而言, 赣西北地区香炉山白钨矿的 $\epsilon_{\text{Nd}}(128 \text{ Ma})$ 变化在 $-6.381 \sim 6.392$, 其对应的二阶段模式年龄变化在 $1452 \sim 1444 \text{ Ma}$ ^[42]; 湘西地区沃溪 Au-W-Sb 矿床白钨矿的 5 件样品的 $\epsilon_{\text{Nd}}(402 \text{ Ma})$ 为 $-30.608 \sim -30.799$, 其对应的二阶段模式年龄变化在 $949 \sim 2181 \text{ Ma}$ ^[19]; 四川宝顶山 W-Sn-Be 矿床在白钨矿 $\epsilon_{\text{Nd}}(182 \text{ Ma})$ 为 $-11.5 \sim -11.8$, 其对应的二阶段模式年龄变化在 $1691 \sim 1903 \text{ Ma}$ ^[7]。由表 5 可知, 朱溪白钨矿的 $\epsilon_{\text{Nd}}(146 \text{ Ma})$ 为 $-8.475 \sim -8.560$, 其对应的二阶段模式年龄变化在 $1630 \sim$

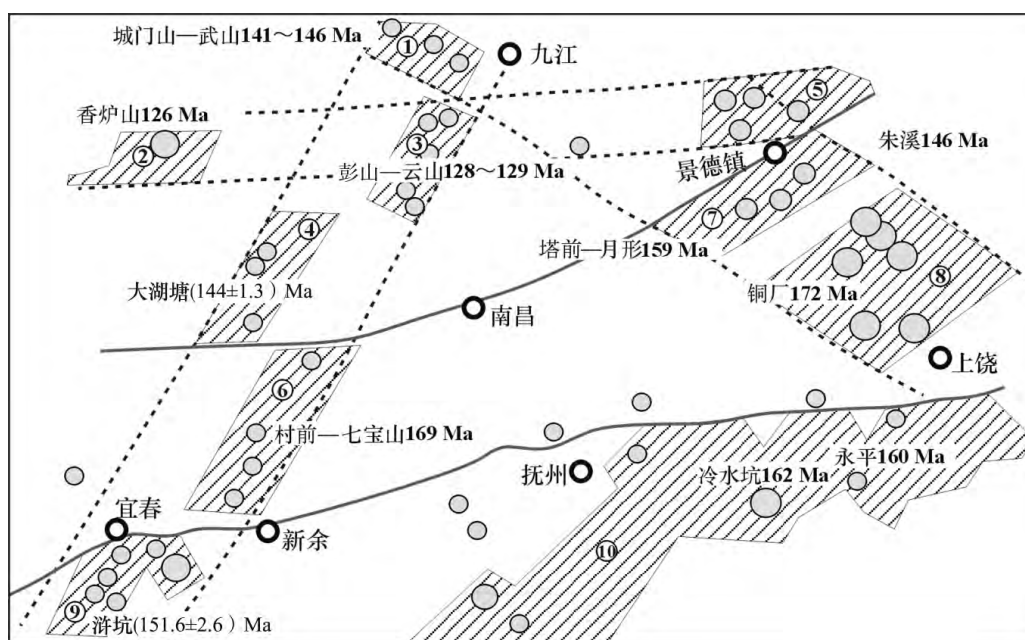


图 10 赣北地区主要矿集区分布及成矿岩浆岩锆石 U-Pb 年龄图
(据文献[2]修改)

Fig. 10 The main ore distribution area and metallogenic magmatite zircon U-Pb age map in the northern Jiangxi

1 642 Ma 之间。综上所述,朱溪矿区白钨矿的 $\epsilon_{Nd}(t)$ 小于香炉山钨矿,大于沃溪、宝顶山矿区的白钨矿,相对而言,香炉山白钨矿来源于较为年轻的地壳,而沃溪和宝顶山的白钨矿来源于较为成熟的地壳。

5 结论

(1)朱溪白钨矿以富含 Mo、Bi、Sn、Nb、Ta 等元素为特征,具有较低的 Rb/Sr<0.04, Nb/Ta=1.69~8.46, Zr/Hf=3.06~6.75,显示其成矿物质的壳源特征,与华南地区主要与岩浆热液有关的白钨矿相似。

(2)朱溪白钨矿的稀土元素组合分为 δEu 正异常和负异常的轻稀土富集型,并在空间上,由矿体的上部和中部向下部,其稀土总量呈升高趋势,其 δEu 由正异常轻稀土富集型向 δEu 负异常转变,趋向与其深部花岗岩的稀土配分曲线一致。

(3)朱溪矿区 5 件白钨矿 Sm-Nd 等时线年龄为 (144 ± 5) Ma,其 $^{143}Nd/^{144}Nd$ 初始比值为 0.512 020,其 $\epsilon_{Nd}(t)$ 为 -9.753,模式年龄为 1 745 Ma,其成矿年龄及其物质来源与矿区隐伏的花岗岩相一致,表明朱溪钨矿床是朱溪花岗岩进一步演化的产物。

参考文献

- [1] 陈国华. 江西景德镇朱溪铜钨多金属矿床地质特征与控矿条件研究[D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [2] 刘善宝, 王成辉, 刘战庆, 等. 赣东北塔前一赋成矿带岩浆岩时代限定与序列划分及其意义[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 598-611.
- [3] 刘战庆, 刘善宝, 陈毓川, 等. 江西朱溪铜钨矿区煌斑岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 同位素测年及意义[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 758-766.
- [4] 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 等. 滇东南南秧田两种不同成因类型白钨矿的稀土元素地球化学特征[J]. 地质地球化学, 1998, 26(2): 34-38.
- [5] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 等. 湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 2005, 34(2): 115-122.
- [6] 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 等. 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, 2006, 22(3): 733-741.
- [7] 刘琰, 邓军, 李潮峰, 等. 四川雪宝顶白钨矿稀土地球化学与 Sm-Nd 同位素定年[J]. 科学通报, 2007, 52(16): 1923-1929.
- [8] FRYER B J, TAYLOR R P. Sm-Nd direct dating for the Collins Bay hydrothermal uranium deposit, Saskatchewan [J]. Geology, 1984, 12: 479-482.
- [9] 刘战庆, 刘善宝, 裴荣富, 等. 赣东北珍珠山花岗岩脉地球化学、锆石 U-Pb 定年及 Hf 同位素组成研究[J]. 大地构造与成矿学, 2016, 40(4): 808-825.
- [10] 何细荣, 陈国华, 刘建光, 等. 江西景德镇朱溪地区铜钨多金属矿找矿方向[J]. 中国钨业, 2011, 26(1): 9-14.
- [11] 陈国华, 万浩章, 舒良树, 等. 江西景德镇朱溪铜钨多金属矿床地质特征与控矿条件分析[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3901-3914.
- [12] 王冠, 杜谷, 刘书生, 等. 电感耦合等离子质谱法对白钨矿中稀土元素的准确测定: 以云南麻栗坡南秧田白钨矿床的成因探讨为例[J]. 岩矿测试, 2012, 31(6): 1050-1057.
- [13] 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 等. 湘西渣滓溪钨锡矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义[J]. 地质论评, 2010, 56(6): 810-819.
- [14] 康永孚. 钨的地球化学与矿床类型[J]. 地质与环境, 1981(11): 3-8, 11.
- [15] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 1-232.
- [16] 马东升. 钨的地球化学研究进展[J]. 高校地质学报, 2009, 15(1): 19-34.
- [17] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985: 1-372.
- [18] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 50-415.
- [19] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 等. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英 Ar-Ar 定年[J]. 科学通报, 2003, 48(18): 1976-1981.
- [20] BAU M, MOLLER P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. Mineralogy & Petrology, 1992, 45(3): 231-246.
- [21] SYLVESTER J, GHADERI M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard[J]. Chemical Geology, 1997, 141: 49-65.
- [22] 张玉学, 刘义茂, 高思登, 等. 钨矿物的稀土地球化学特征: 矿床成因类型的判别标志[J]. 地球化学, 1990, 29(1): 11-20.
- [23] 任云生, 赵华雷, 雷恩, 等. 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, 2010, 26(12): 3720-3726.
- [24] SVERJENSKY D. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 67: 70-78.
- [25] KRAVCHUK I, MALININ S, VAREZHKIN N S. Experimental study of europium partitioning between silicic melt and fluid at 800 °C and 1.5 kbar[J]. Geokhimiya, 1989, 12: 1771-1781.

- [26] 李岩. 江西省朱溪钨(铜)多金属矿床成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- [27] BRUGGER J, ETSCHMANN B, POWNCEBY M, et al. Oxidation state of europium in scheelite tracking fluid-rock interaction in gold deposits[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257: 26-33.
- [28] GHADER M, PALIN J M, CAMPBELL I H, et al. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia[J]. *Economic Geology*, 1999, 94(3): 423-438.
- [29] 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 等. 湘西渣滓溪钨锡矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球化学[J]. *地质学报*, 2008, 82(11): 1514-1521.
- [30] BRUGGER J, LAHAYE Y, COSTAS, et al. In homogeneous 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*, 2000, 139(3): 251-264.
- [31] CAMPBELL I H, LESHER C M, COAD P, et al. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu Zn-sulfide deposits[J]. *Chemical Geology*, 1984, 45(3): 181-202.
- [32] BENCE A E, TAYLOR B E. Rare earth element systematics of West Shasta metavolcanic rocks: petrogenesis and hydrothermal alteration[J]. *Economic Geology*, 1985, 80: 2164-2176.
- [33] 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. *矿物岩石*, 2006, 26(2): 57-65.
- [34] 李岩, 潘小菲, 赵苗, 等. 景德镇朱溪钨(铜)矿床花岗斑岩的锆石 U-Pb 年龄、地球化学特征及其与成矿关系探讨[J]. *地质论评*, 2014, 6(3): 693-708.
- [35] 黄安杰, 温祖高, 刘善宝, 等. 江西乐平塔前钨钼中辉钨矿 Re-Os 定年及地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(4): 496-504.
- [36] 丰成友, 张德全, 项新葵, 等. 赣西北大湖塘钨矿床辉钨矿 Re-Os 同位素定年及其意义[J]. *岩石学报*, 2012, 28(12): 3858-3868.
- [37] 周翔, 余心起, 王德恩, 等. 皖东南含 W、Mo 花岗闪长岩及成矿年代学研究[J]. *现代地质*, 2011, 25(2): 201-210.
- [38] 王强, 赵振华, 简平, 等. 德兴花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和 Nd-Sr 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 2004, 20(2): 315-324.
- [39] 水新芳, 赵元艺, 郭硕, 等. 德兴矿集区花岗闪长斑岩锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素特征及其意义[J]. *中国地质*, 2012, 39(6): 1543-1561.
- [40] 李晓峰, 陈文, 毛景文, 等. 江西银山多金属矿床蚀变绢云母 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2006, 26(1): 1-10.
- [41] 王强, 孙燕, 张雪峰, 等. 江西省村前铜多金属矿床斜长花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. *中国地质*, 2012, 39(5): 1143-1150.
- [42] 张家菁, 梅玉萍, 王登红, 等. 赣北香炉山白钨矿床同位素年代学研究及其地质意义[J]. *地质学报*, 2008, 82(7): 828-832.
- [43] 罗兰, 蒋少涌, 杨水源, 等. 江西彭山锡多金属矿集区隐伏花岗岩锆石的岩石地球化学、锆石 U-Pb 年代学和 Hf 同位素组成[J]. *岩石学报*, 2010, 26(9): 2818-2834.
- [44] 赵鹏, 蒋耀辉, 廖世勇, 等. 赣东北鹅湖岩体 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄、Sr-Nd-Hf 同位素地球化学与岩石成因[J]. *高校地质学报*, 2010, 16(2): 218-22.