

滇西北衙铁金多金属矿床的成矿作用过程

——来自菱铁矿元素地球化学特征的约束

牛浩斌^{1,2,3}, 丁俊¹, 李俊¹, 宁括步¹, 王鹏¹, 任飞¹, 孙建成¹

(1. 中国地质调查局成都地质调查中心, 四川成都 610081; 2. 中国科学院大学, 北京 100039; 3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640)

摘要: 北衙铁金多金属矿床位于西南“三江”新生代富碱斑岩成矿带内, 发育接触交代蚀变及与热液有关的脉状(囊状)、条带状(似层状)矿化, 构成一个巨型岩浆热液成矿系统。岩体蚀变围岩或破碎裂隙带内常见大量与方铅矿、黄铁矿、黄铜矿等共(伴)生的脉(囊)状菱铁矿化, 以菱铁矿为代表的Ⅱ阶段成矿明显晚于Ⅰ阶段磁铁矿成矿, 是示踪成矿流体过程的理想矿物。矿相学观测表明, 菱铁矿可分为穆磁铁矿型(Sd1型)、(含)黄铁黄铜矿-穆磁铁矿型(Sd2型)和方铅矿型(Sd3型)3种类型。通过电子探针(EMPA)和等离子质谱(ICP-MS)分析, 认为从Ⅰ阶段向Ⅱ阶段转换过程中, 成矿流体由中性或弱碱性、高温、氧化性逐渐向弱酸性、较低温、还原性环境过渡, 并以Sd1、Sd2型菱铁矿的生成标志, 分别伴生大量的穆磁铁矿及黄铁矿、黄铜矿等, 金与以黄铁矿为主的载金矿物同步沉淀; 伴随温度的降低, 成矿流体完全转变为酸性、还原性, 此时大量Sd3型菱铁矿与方铅矿沉淀析出。3类菱铁矿与Ⅰ阶段磁铁矿的成矿流体具有一致的来源, 是在不同空间部位逐渐沉淀的产物。

关键词: 菱铁矿; 富碱斑岩; 地球化学; 北衙铁金多金属矿床; 滇西

中图分类号: P578.6⁺1; P618.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)04-0553-17

Ore-forming process of the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit in western Yunnan: Constraints from geochemical characteristics of siderite

NIU Hao-bin^{1,2,3}, DING Jun¹, LI Jun¹, NING Kuo-bu¹, WANG Peng¹, REN Fei¹ and SUN Jian-cheng¹

(1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The Beiya Fe-Au-polymetallic deposit lies in the alkali-rich porphyry polymetallic metallogenic belt of northwest Yunnan Province. There exist the contact metasomatic-hydrothermal alteration, ore types of metasomatite and filling veins in the host rocks, which have formed a mineralization system of porphyry. Within cracks and fracture zones of the host rocks or Fe orebody, there are lots of associated sulfide minerals such as siderites, gellenites, pyrites and chalcopyrites. The siderites at Ⅱ stage is obviously later than magnetites at Ⅰ stage, and they are the ideal minerals. A study of chalcography shows that the siderites can be classified into three types, i. e., magnetite-siderite (Sd1), pyrite-chalcopyrite-magnetite-siderite (Sd2) and gellenite-siderite (Sd3). EPMA and ICP-MS analysis of siderites show that, during the transition from Ⅰ-stage to Ⅱ-stage, the intermediate or weakly alkaline, high temperature and oxidation mineralization was converted to weak acid, low temperature and weak reduction, as marked by the generation of mushketovite. Meanwhile, there were a lot of polymetallic sulfides, with pyrites as the

收稿日期: 2018-03-28; 接受日期: 2019-06-04; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局工作项目(DD20160020, DD20190053)

作者简介: 牛浩斌(1984-), 男, 博士生, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究, E-mail: aibomew@126.com。

main Au-bearing minerals, and Au deposits were simultaneously developed. With the further decreasing temperature, the ore-forming process completely changed into acidity and strong reduction, with the deposition of gedenites and siderites. So all types of siderites and earlier magnetites had the same trace ore-metal source and ore-forming process, resulting from the evolution of ore-forming fluids at different stages and periods, and mineralization occurred at proper location with different ore-forming processes and decreasing temperature.

Key words: siderites; alkali-rich porphyry; chemical typomorphic characteristics; Beiya iron-gold-polymetallic deposit; western Yunnan

Fund support: Project of China Geological Survey (DD20160020, DD20190053)

著名的滇西北衙超大型铁金多金属矿床处于西南“三江”富碱斑岩多金属成矿带中段,为一与喜马拉雅期富碱斑岩有关的接触交代型-热液(脉)成因型矿床,以铁与金、铜、铅、锌等多金属共(伴)生为特点,发育大量磁铁矿、菱铁矿等(和中华等, 2016; 李俊等, 2016)。该矿床成矿作用一直受到学界的高度关注并有争议(蔡新平等, 1991, 1993, 1994; 刘显凡等, 2006; 徐兴旺等, 2006, 2007; Xu *et al.*, 2007a; 肖晓牛等, 2009a, 2009b, 2011; 赵甫峰等, 2011; 牛浩斌等, 2015; 和中华等, 2016; 周云满等, 2017; 王建华, 2017; Sun *et al.*, 2017)。通常认为,铁与金的富集、沉淀存在着紧密关系,特别是成矿过程中磁铁矿的结晶可使 SO_4^{2-} 还原,促使流体氧逸度降低和金属硫化物沉淀,造成金与磁铁矿的含量呈反比,而同硫化物的含量呈正比(Григорьев, 雷文高译, 1990; Sun *et al.*, 2004; 孙卫东等, 2015; Sun *et al.*, 2017)。北衙矿床已有研究欠缺对成矿流体性质及演化的矿物学、矿物地球化学记录识别,对成矿元素富集沉淀机制认识不足,尤其是铁质在金的沉淀、富集过程中的作用机制并不清楚,彼此间仍存在矛盾之处。

一般地,在查明岩浆热液演化过程所析出的如石英、方解石、黄铁矿等热液矿物(组合)的共(伴)生关系的前提下,热液矿物的元素组成可以间接代表成矿流体的元素组成,进而反映成矿流体的物理化学条件(酸碱度、氧化还原性质等)及其演变过程,指示成矿物质和流体来源以及成矿作用过程(Whitney *et al.*, 1998; 范建国等, 2000; 双燕等, 2006; 李闫华等, 2007; 周涛发等, 2010; 叶霖等, 2012; 王立强等, 2012; 王伟等, 2016; 李壮等, 2018; 骆文娟等, 2019)。研究表明,稀土元素(REE)组成及其配分型式通常受矿物晶体结构和所处热液体系内REE元素络合物的稳定性控制(Mineyev, 1963; Morgan *et al.*, 1980; Michard, 1989)。除变价元素

(Eu、Ce)外,其余稀土元素以 REE^{3+} 形式存在,并因其离子半径(84.8 ~ 106.1 pm)、电负性(1.1 ~ 1.25)与 Fe^{3+} (64 pm, 1.83)、 Fe^{2+} (76 pm, 1.83)等差别较大,难以通过类质同像形式置换进入磁铁矿(Fe_3O_4)、菱铁矿(FeCO_3)等矿物晶格,因此,热液矿物的REE元素特征与其所处热液体系的元素络合物稳定性更为相关(Terakado *et al.*, 1988; Wood, 1990; Lottermoser, 1992; Haas *et al.*, 1995; 彭建堂等, 2004)。 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等REE元素络合物的稳定性随其原子序数增大而增加(Cantrell *et al.*, 1987; Wood, 1990; Lee *et al.*, 1993; Haas *et al.*, 1995; Zhong *et al.*, 1995)。换言之,矿物中REE元素的富集能力随其原子序数增大而降低,特别是对于析出菱铁矿(FeCO_3)的成矿流体更为明显。显见,流体REE组成主要决定于矿物内包裹体和晶体缺陷内流体成分,REE元素示踪可提供成矿物质和流体来源及演化过程的信息。

野外调查发现,北衙矿床矿石中存在大量与磁铁矿及黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等紧密共生的菱铁矿集合体。菱铁矿和磁铁矿分别作为还原与氧化环境的端员指示矿物,可以反映成矿流体的氧化还原环境的变化,而成为深入揭示成矿过程的理想对象。因此,本文利用矿物化学示踪手段,深入查明了菱铁矿与磁铁矿及一系列金属硫化物之间的共(伴)生关系,并与早期的磁铁矿对比,进而探讨其成矿过程中金属沉淀机制。

1 地质概况

北衙矿床是西南“三江”褶皱带江达-鹤庆-大理含矿富碱斑岩带的代表性矿床之一,位于扬子陆块丽江-盐源台缘拗陷内(图1, 李文昌等, 2001; 潘桂棠等, 2003; 侯增谦等, 2004)。

区内出露地层主要为一套平行不整合于晚二叠

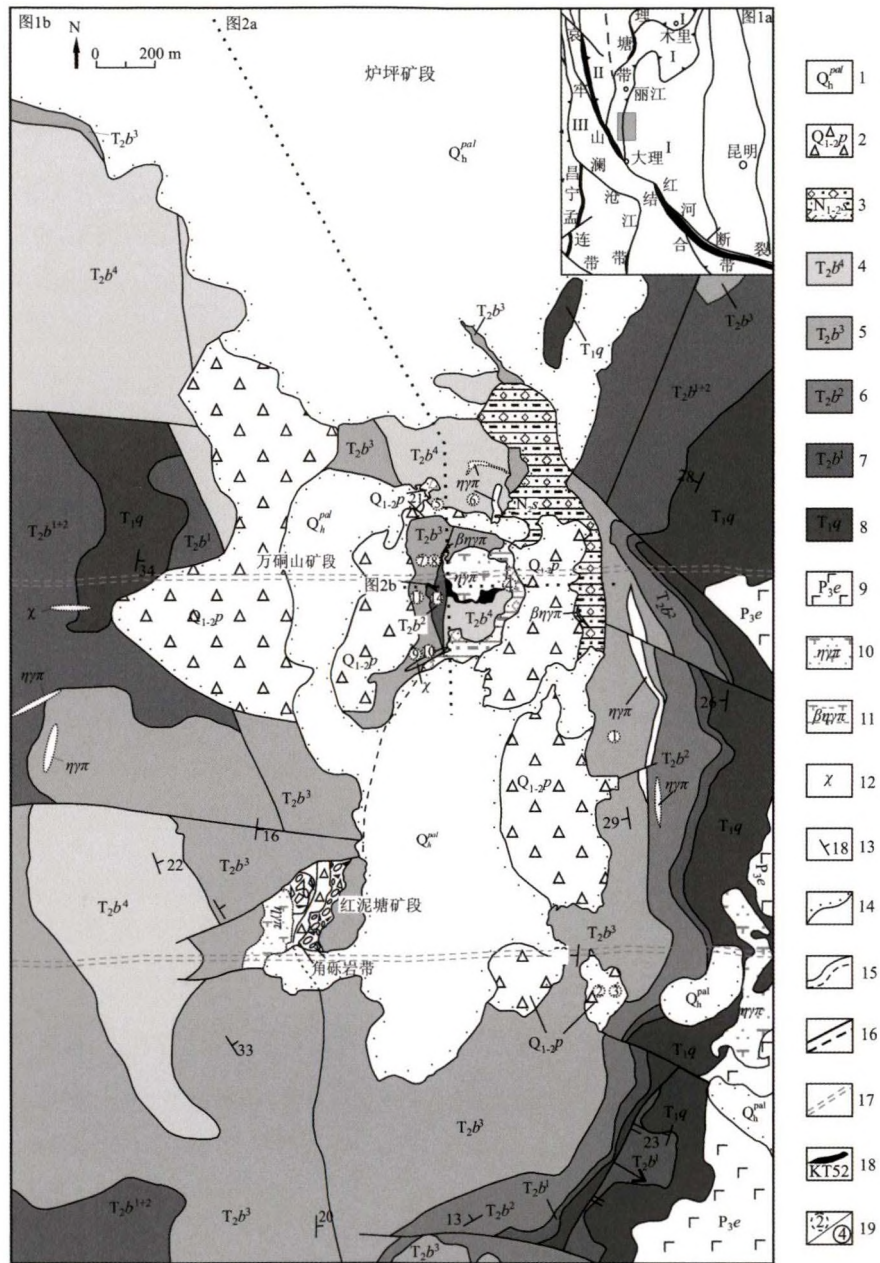


图 1 区域地质及北衙金多金属矿床地质简图[据潘桂棠等(2003)、云南黄金矿业集团股份有限公司(2014)^①、成都地质调查中心(2015)^②修改]

Fig. 1 Sketch tectonic map and geological map of the Beiya Fe-Au-polymetallic ore concentrated area (modified after Pan Guitang *et al.*, 2003, Yunnan Gold Mining Group Co. Ltd., 2014^① and Chengdu Center of Geological Survey, 2015^②)

I—扬子陆块; II—德格-中咱陆块; III—芒康-思茅陆块; 1—全新世冲洪积相含砂砾粘土; 2—更新世残坡积相灰质角砾岩; 3—中、上新世河湖相含砂砾粘土、砂砾岩; 4—北衙组四段; 5—北衙组三段; 6—北衙组二段; 7—北衙组一段; 8—青天堡组; 9—峨眉山玄武岩; 10—二长花岗斑岩; 11—黑云母二长花岗斑岩; 12—煌斑岩; 13—产状; 14—角度不整合界线; 15—实测及推测界线; 16—实测及推测断层; 17—隐伏基底断裂大致位置; 18—KT52 矿体; 19—样品位置/钻孔位置和样品编号: 1—8ZK08-279m; 2—79ZK06-240m; 3—79ZK06-156m; 4—DC308-B2-2; 5—86ZK3-412m; 6—90ZK5-373m; 7—64ZK39-447.7m; 8—58ZK23-217.4m; 9—34ZK4-179m; 10—34ZK4-191m; 11—56ZK7-1-B2; 12—56ZK34-207m; 13—56ZK34-225.3 m; 14—56ZK34-226.4 m

I—Yangtze block; II—Dege-Zhongdian block; III—Mangkang-Simao block; 1—Holocene alluvial and proluvial clay containing gravel; 2—Pleistocene elluvium-deluvial calcareous breccia; 3—Miocene and Pliocene fluvial-lacustrine glutenite and clay containing gravel; 4—4th member of the Beiya Formation; 5—3rd member of the Beiya Formation; 6—2nd member of the Beiya Formation; 7—1st member of the Beiya Formation; 8—Qingtianbao Formation; 9—Emeishan basalt; 10—monzogranite porphyry; 11—biotite monzogranite porphyry; 12—lamprophyre vein; 13—attitude; 14—angular unconformity boundary; 15—measured and inferred geological boundary; 16—measured and inferred faults; 17—location of the concealed basement fault; 18—KT52 orebody; 19—sampling location (drill hole position) and sample number

① 云南黄金矿业集团股份有限公司. 2014. 云南省鹤庆县北衙铁金矿资源储量核实报告(五期)(内部资料).

② 成都地质调查中心. 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料).

世峨眉山玄武岩(P_3e)之上的三叠纪地层,包括中窝组(T_{3z})、北衙组(T_2b)碳酸盐岩及松桂组(T_3sg)、青天堡组(T_1q)碎屑岩,其上覆有宝相寺组(E_2b)磨拉石与三营组(N_2s)河湖相含砂砾粘土、砂砾岩以及更新世残坡积相灰质角砾岩($Q_{1,2p}$)。其中,北衙组及其与青天堡组分界处为主要的蚀变和容矿地层;在三营组河湖相沉积局部地段,尚发育残坡积型铁金矿体(和中华等,2013)。

构造以SN向为主,自东而西可划分为松桂-北衙复式向斜、向东陡倾的马鞍山断裂带和向西缓倾的逆冲褶皱带(成都地质调查中心,2015)^①。其中,马鞍山断裂带自南向北控制了焦石硐、红泥塘、万硐山、狮子山、铺台山等富碱斑岩体(脉)的纵向产出。物探数据表明,区内存在两条近EW向隐伏断裂,影响了白沙井、红泥塘、马头湾、干海子、南大坪等与成矿相关的富碱斑岩体(脉)横向产出(蔡新平等,1991a;葛良胜等,1999)。北衙矿床即位于东部松桂-北衙复式向斜南部翘起端的北衙向斜核部及其两翼,分布在EW向隐伏断裂与SN向弧形展布的马鞍山次级断裂交汇处的万硐山、红泥塘一带(图1)。其中,SN向断裂具多期次压扭性活动特征,局部发育铁金角砾岩型矿体,围岩裂隙内充填磁(-赤)铁矿脉。在红泥塘矿段,还发育有岩浆胶结玄武岩、砂岩、灰岩等角砾岩块组成的隐爆角砾岩。

富碱斑岩体具有多期次、多阶段侵入特征,沿SN向断裂侵位,局部顺近EW向、NE-SW向破矿断裂成组穿插有煌斑岩、黑云正长斑岩脉等(成都地质调查中心,2015)^①。其中,万硐山矿段最为典型,富碱斑岩可划分为两个阶段,表现为晚阶段的灰白色二长花岗斑岩(存在细粒、细脉浸染状硫化物矿化)呈火焰状穿插于早阶段的黄褐色二长花岗斑岩内(存在粒状、脉状褐铁矿及磁铁矿化)。矿区深部钻孔揭露及外围也见含角闪石二长花岗斑岩(脉)体,具斑状结构,存在较多(1%~2%)的角闪石及云母斑晶,呈团状、囊状包裹于二长花岗斑岩内(如干海子岩体),或从外向内,由含角闪石二长花岗斑岩逐渐过渡为二长花岗斑岩(如铺台山岩体)(成都地质调查中心,2015)^①,也表现出多阶段侵入特征。

2 蚀变与矿化特征

区内原生矿化及其相关蚀变总体围绕万硐山、红泥塘斑岩边部陡缓过渡处和围岩裂隙、层间破碎带内发育,主要产于北衙组中下部(T_2b^{1+2})的瘤状、豹斑状灰岩和泥质灰岩及北衙组上部(T_2b^{3+4})的砂屑白云岩、微晶灰岩内及其与青天堡组(T_1q)砂岩夹泥岩的岩性界面处。由岩体接触带向外,总体具有斑岩-矿体-蚀变-围岩的分带特征(牛浩斌等,2015),主要为近端的铁金矿化体,向外逐渐过渡为硅灰石、石榴子石矽卡岩,远端则为沿断裂带及两侧围岩发育的大量金属硫化物矿化(体)及面型硅化、碳酸盐化(图2)。

原生铁金矿化(体)可分为3类:脉(囊)状充填型、条带(透镜、团块)状交代型或矽卡岩型以及热液角砾岩型(图3a)。主要矿(化)体在平面上呈南北向展布,剖面上受岩体两侧不同岩性段的层间滑脱带控制,总体产在 F_1 、 F_2 、 F_3 顺层滑脱破碎带内,呈似层状、透镜状,具膨缩、分枝、尖灭特征,厚约0~70m不等,S-N向延伸超过3km,走向长度明显大于倾向长度(图2)。由主斑岩体近端至远端,其矿物组合存在①磁铁矿+褐铁矿+金(Mag+Lm+Au)带、②磁铁矿+褐铁矿+金+黄铁矿+菱铁矿+方铅矿+黄铜矿(Mag+Lm+Au+Py+Sd+Gn+Ccp)带、③金+黄铁矿+菱铁矿+方铅矿(Au+Py+Sd+Gn)带、④菱铁矿+方铅矿(Sd+Gn)带等高温向低温矿物渐变分带性(图2)。其中,菱铁矿化主要以菱铁矿与方铅矿等其他金属硫化物共生的形式在③和④带内产出,②带内局部以菱铁矿、穆磁铁矿矿物共生形式产出,并与黄铁矿、黄铜矿共(伴)生,但规模极为有限。宏观上,菱铁矿化由岩体向外依次有穆磁铁矿-菱铁矿组合(Sd1)、(含)黄铁黄铜矿-穆磁铁矿-菱铁矿组合(Sd2)及方铅矿-菱铁矿组合(Sd3)3种类型,也表现出规律性的矿物(组合)分带特征。

主要矿体中矿物(组合)共(伴)生及其脉体穿插关系(图3)显示,菱铁矿及金属硫化物矿化明显晚于磁铁矿矿化,硅化、碳酸盐化晚于矽卡岩化。总

① 成都地质调查中心. 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料).

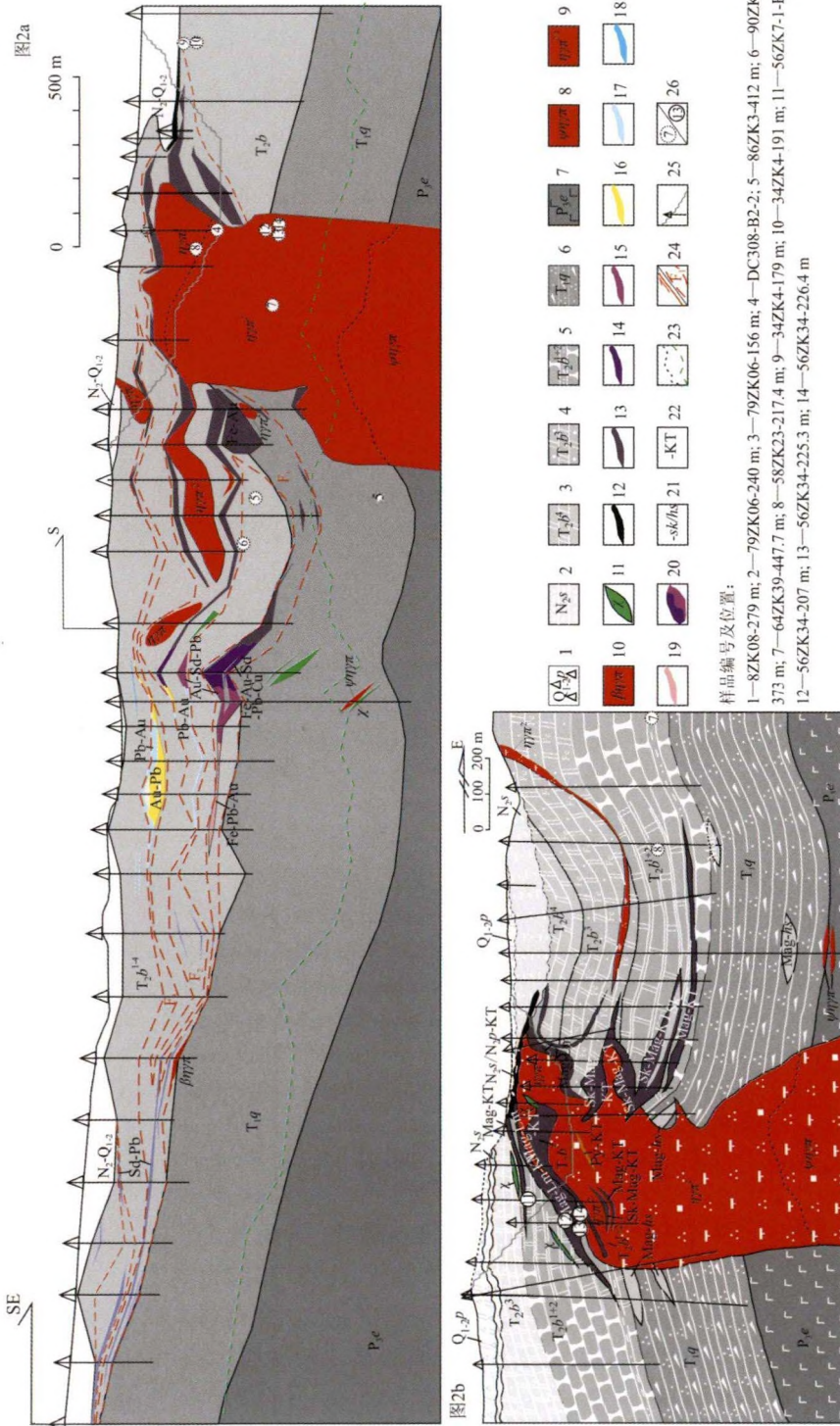


图 2 北衙铁金多金属矿床 SN、EW 向纵横剖面图 [据云南黄金矿业集团股份有限公司 (2011) ①、亚洲现代矿业股份有限公司 (2012) ② 综合整理]
 Fig. 2 SN- and EW-trending vertical and horizontal profiles for the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit (modified after Yunnan Gold Mining Group Co. Ltd., 2011 ① and Asia Modern Mining Co. Ltd., 2012 ②)

更新统残坡积相灰质角砾岩; 2—中—上新统河湖相含砂砾粘土、砂砾岩; 3—中三叠统北衙组四段白云岩; 4—中三叠统北衙组三段(含铁)砂屑白云岩; 5—中三叠统北衙组二段灰岩; 6—中三叠统北衙组一段白云岩; 7—下二叠统峨眉山玄武岩; 8—含角闪二长花岗岩; 9—I/II 阶段二长花岗岩; 10—黑云母—长花岗岩; 11—煌斑岩; 12—残坡积型 Fe-Au 矿体; 13—原生型 Fe-Au 矿体; 14—Fe-Au-Sd-Pb-Cu 矿化; 15—Au-Sd-Pb 矿化; 16—Au-Pb 矿化; 17—Pb-Au 矿化; 18—Sd-Pb 矿化; 19—Fe-Pb-Au 矿化; 20—推测的矿化界线; 21—角闪岩/砂卡岩; 22—矿体; 23—推测的斑岩体界线和氧化还原界线; 24—断层及断裂带; 25—露天平台及钻井; 26—样品采集/投影位置及样品编号

—Pleistocene alluvium-deluvial calcareous breccia; 2—Miocene and Pliocene fluvial-lacustrine glauconite and clay containing gravel; 3—Middle Triassic 4th member of the Beiya Formation; 4—Middle Triassic 3rd member of the Beiya Formation; 5—Middle Triassic 2nd member of the Beiya Formation; 6—clastite of the Qingtianshan Formation; 7—Emishan basalt; 8—hornblende monzogranite porphyry; 9—I and II stage monzogranite porphyry; 10—biotite monzogranite porphyry; 11—lampoophyre vein; 12—elluvium-deluvial Fe-Au mineralization; 13—Fe-Au mineralization; 14—Fe-Au-Sd-Pb-Cu mineralization; 15—Au-Sd-Pb mineralization; 16—Au-Pb mineralization; 17—Pb-Au mineralization; 18—Sd-Pb mineralization; 19—Fe-Pb-Au mineralization; 20—inferred mineralization boundary; 21—mefels and skarn; 22—orebody; 23—inferred porphyry boundary and oxidation boundary; 24—fault zone; 25—slope platform and drill hole; 26—sampling location (vertical projection) and sample number

① 云南黄金矿业集团股份有限公司. 2011. 北衙铁金矿区详查报告(内部资料).
 ② 亚洲现代矿业股份有限公司. 2012. 炉坪矿区金铅矿勘探报告及附件资料(内部资料).

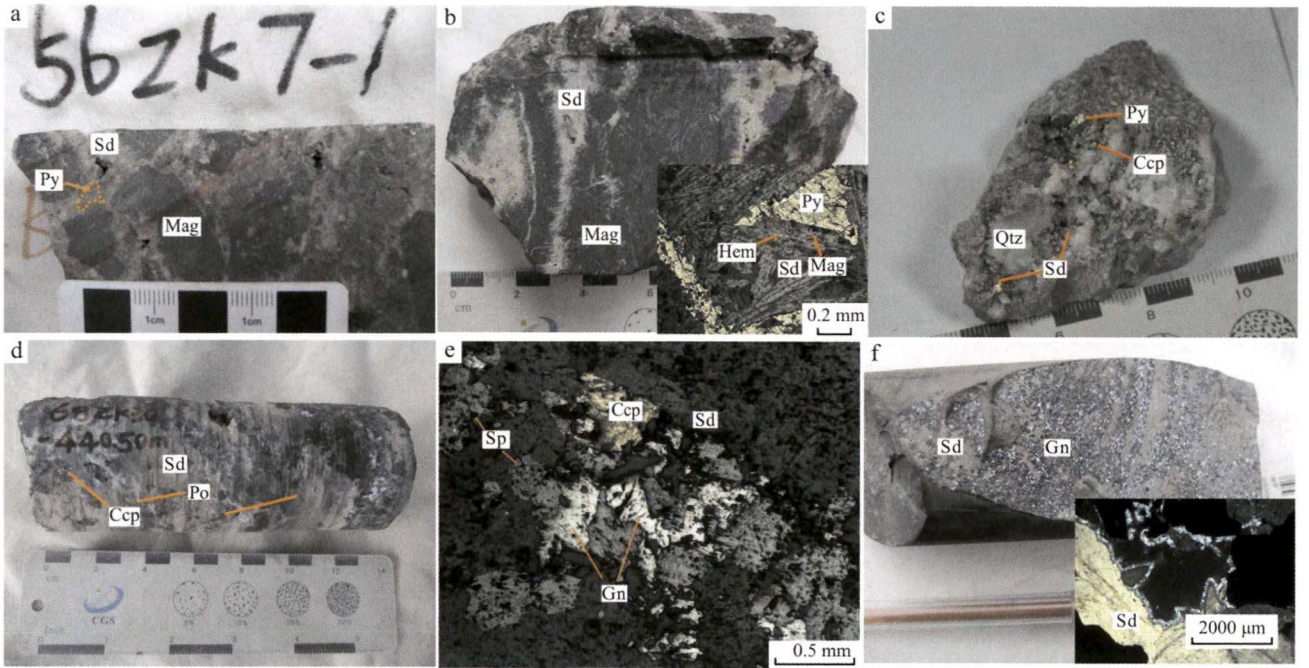


图 3 北衙铁金多金属矿床菱铁矿矿化特征

Fig. 3 Mineral alteration and siderite characteristics of the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit

a—II 阶段菱铁矿沿磁铁矿角砾间隙充填胶结(采自 56ZK7-1 钻孔 356 m); b—菱铁矿与保留赤铁矿假像的针状、长柱状穆磁铁矿(II 阶段早期)共生,其解理内具赤铁矿残留(采自 56ZK34 钻孔 207 m,反射光); c—II 阶段片状菱铁矿自形晶与方铅矿、(磁)黄铁矿、黄铜矿等共生(采自 72ZK17 钻孔 148 m); d—II 阶段的菱铁矿与方铅矿、(磁)黄铁矿、黄铜矿等共生(采自 68ZK30 钻孔 440.50 m); e—II 阶段的菱铁矿与方铅矿等金属硫化矿物共生(采自 34ZK4 钻孔 179 m,反射光); f—II 阶段含稠密团斑状方铅矿的菱铁矿脉(采自 55ZK19 钻孔 217.5m,55ZK19 钻孔 310 m,透射光); Mag—磁铁矿; Mgh—磁-赤铁矿; Lm—褐铁矿; Gn—方铅矿; Sp—闪锌矿; Ccp—黄铜矿; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Ccl—硅孔雀石; Grt—石榴子石; Ep—绿帘石; Chl—绿泥石; Qtz—石英; Sd—菱铁矿; $\eta\gamma\pi^1$ —I 阶段二长花岗岩;

$\eta\gamma\pi^2$ —II 阶段二长花岗斑岩; KT—矿体

a—II -stage-siderite cementing magnetite breccia (located at 356 m of 56ZK7-1); b—siderites (located at 226.4m of 56ZK34) and magnetites with the martites, and residual hematites in magnetites' cleavages (located at 207 m of 56ZK34, reflectivity); c—II -stage-siderites of lamellar crystal, gellenites, pyrites (pyrrhotites), chalcopyrites, etc. (located at 148 m of 72ZK17); d—paragenetic characteristics of the II -stage siderites, gellenites, pyrites (pyrrhotites), chalcopyrites, etc. (located at 440.50 m of 68ZK30); e—II -stage paragenetic siderites and the metal sulfide minerals of gellenites (located at 179 m of 34ZK4, reflectivity); f—II -stage-siderite-veins within porphyritic gellenites (located at 217.5 m of 55ZK19 and 310 m of 55ZK19, transmissivity); Mag—magnetite; Mgh—magnetic hematite; Lm—limonite; Gn—gellenite; Sp—sphalerite; Ccp—chalcopyrite; Py—pyrite;

Po—pyrrhotite; Ccl—chrysocolla; Grt—garnet; Ep—epidote; Chl—chlorite; Qtz—quartz; Sd—siderite; $\eta\gamma\pi^1$ —I -stage monzogranite

porphyry; $\eta\gamma\pi^2$ —II -stage monzogranite porphyry; KT—orebody

体上,可划分为两个蚀变-矿化阶段: I 阶段,矽卡岩化及磁铁矿化、磁铁矿-赤铁矿化阶段,呈团状、条带状产于斑岩、围岩接触带附近; II 阶段,硅化、钾化、碳酸盐及金属硫化物矿化阶段,多呈脉状、囊状产于斑岩、围岩、铁矿体内以及层间破碎带及溶蚀坑洞内,并在斑岩接触的矽卡岩边部形成热烘烤边、密集石英细脉、菱铁矿及黄铁矿等金属硫化物矿化现象(牛浩斌等, 2015)。根据扫描电镜分析结果结合前

人对金的赋存状态研究(云南黄金矿业集团股份有限公司, 2011)^①, 金以粒间、裂隙自然金形式赋存于黄铁矿等主要载金矿物之中,整体黄铁矿整体呈脉状、囊状集合体富集于 I 阶段磁-赤铁矿体及围岩内裂隙、孔洞内(牛浩斌等, 2015),均与菱铁矿同属 II 阶段矿化产物,并与黄铁矿、方铅矿、黄铜矿等关系密切。因此,本文选取菱铁矿为对象进行系统的矿物化学研究,可有效示踪成矿作用过程,有利于查明

① 云南黄金矿业集团股份有限公司. 2011. 北衙铁金矿区详查报告(内部资料).

金的沉淀机制。

3 菱铁矿矿物学特征

3种类型的菱铁矿分别具有以下矿物学特征。

(1) 穆磁铁矿-菱铁矿共生类型(Sd1型): 主要表现为乳白色、米黄色的粒状、自形片状菱铁矿集合体与长柱状、针状穆磁铁矿自形晶集合体紧密共生。其中,穆磁铁矿主要呈钢灰色、灰黑色,长柱状、针状、粒状,自形-半自形晶,不规则条带状、团状产出,晶径一般为1~3 mm,含量多>60%,常先于菱铁矿结晶沉淀;菱铁矿一般以晶簇状、粒状集合体等充填于穆磁铁矿集合体间隙内(图3b)。

(2) (含)黄铁黄铜矿-穆磁铁矿-菱铁矿共生类型(Sd2型): 与穆磁铁矿-菱铁矿共生类型特征一致,仅零星伴生有(磁)黄铁矿、黄铜矿等,自形-半自形晶,多呈浸染状、团斑状产出(图3b)。

(3) 方铅矿-菱铁矿共生类型(Sd3型): 菱铁矿与方铅矿关系密切,常充填于方铅矿晶体边缘或间隙,呈条带状、不规则透镜状、脉状及团状产出(图3f);其中,菱铁矿主要呈乳白色、米黄色的片状、粒状集合体产出,具不规则粒状(粒径0.006~0.03 mm)(云南黄金矿业集团股份有限公司,2011)^①、自形片状(大小约为3~5 mm)晶形(图3f),并发育晶洞、晶簇,含量一般在60%~70%之间;方铅矿一般为钢灰色,呈脉状、条带状及团状产出(图3f),含量约30%~40%。另外,菱铁矿集合体内常发育浸染状、团斑状的黄铁矿、黄铜矿、毒砂等,多为自形-半自形晶,菱铁矿则呈块状或不规则粒状集合体分布在这些硫化物的边部(图3c~3f)。

4 样品采集与测试结果

4.1 样品采集

本次采集了14件菱铁矿样品,包括13件钻孔岩芯样及1件地表露头样,分属万洞山、桅杆坡、锅盖山等矿段。对于所采集样品,均分离挑选高纯度的菱铁矿单矿物,采用ICP-MS法对菱铁矿进行了单矿物的稀土和微量元素含量化学分析。其中,菱铁矿单矿物分选工作在河北省廊坊区域地质矿产调查

研究所实验室完成,用常规方法将岩石样品粉碎至300 μm左右,经淘洗、重选富集,再经磁选和密度分选后,在双目镜下进一步分离和挑选菱铁矿单矿物,纯度达到98%以上。菱铁矿单矿物ICP-MS测试在国家地质实验测试中心完成,分析精度达 10^{-6} 。同时,对5件样品中的菱铁矿进行了电子探针测试,分析了52个测点的主要元素含量。电子探针测试(EMPA)在自然资源部西南矿产资源监督检测中心完成,所用的电子探针分析仪型号为GHIMADZU EMPA1600,分析精度达0.01%,加速电压15 kV,电流20 nA,束斑20 μm。由于Na、Si、Al、K、Ti、Cr含量多在检出限附近,误差较大,本次仅选取Mg、Ca、Mn、Fe含量进行分析讨论。

4.2 测试结果

主量元素组成电子探针分析结果显示,相对磁铁矿(成都地质调查中心,2015)^②,菱铁矿总体上具有贫Si、Ti、Al、Na、K,富Ca、Mg、Mn特征(表1)。其中,菱铁矿矿物内SiO₂含量0~0.09%,TiO₂含量为0~0.02%,Al₂O₃含量为0~0.05%,较磁铁矿SiO₂(0.19~4.85%)、TiO₂(0.01%~0.74%)、Al₂O₃(0.05%~1.03%)含量平均低1个数量级;Na₂O(菱铁矿:0~0.15%;磁铁矿:0~0.27%)、K₂O(菱铁矿:0~0.03%;磁铁矿:0~0.11%)相对变化较小,但均接近检测限。从Sd1、Sd2到Sd3,MgO含量分别集中变化在1.54%~4.54%(平均2.83%)、2.94%~3.32%(平均3.04%)、1.01%~3.80%(平均2.51%)之间,CaO含量分别集中变化在0.41%~0.77%(平均0.65%)、1.10%~2.35%(平均1.80%)、1.72%~3.49%(平均2.54%)之间,MnO含量分别集中变化在4.33%~6.97%(平均5.16%)、7.38%~7.57%(平均7.51%)、6.31%~9.82%(平均8.05%)之间。除MgO含量略微降低外,CaO、MnO含量总体呈升高的趋势,并且整体比磁铁矿MgO(0~0.224%)、CaO(0~0.28%)、MnO(0~0.159%)含量平均高出1个数量级。

稀土元素组成上,Sd1型菱铁矿ΣREE值变化于 5.93×10^{-6} ~ 6.4×10^{-6} 之间(表2),LREE/HREE值为0.35~0.60,(La/Yb)_N=0.20~0.28,具轻稀土元素亏损、重稀土元素富集、总体平缓略左倾的REE配分曲线(%);δEu=1.17~1.22,δCe=0.92~

① 云南黄金矿业集团股份有限公司. 2011. 北衙铁金矿区详查报告(内部资料).

② 成都地质调查中心. 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料).

表1 北衙铁金多金属矿床菱铁矿 EMPA 主量元素组成特征表

Table 1 Major element composition of siderites by EMPA (electron microprobe analysis) in the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit

| 样品编号 | 类型 | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | MnO | FeO | Total |
|---------------|-----|-------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------|
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | - | 3.96 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.75 | 0.01 | 0.04 | 6.56 | 47.01 | 58.38 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.02 | 1.52 | - | 0.04 | - | 0.56 | - | 0.01 | 3.88 | 53.81 | 59.83 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | - | 3.16 | - | 0.05 | 0.01 | 2.42 | 0.01 | 0.01 | 5.62 | 47.66 | 58.94 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.01 | 7.11 | 0.03 | - | 0.01 | 0.53 | - | - | 8.55 | 42.62 | 58.87 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.03 | 4.45 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.37 | 0.01 | 0.05 | 7.63 | 46.13 | 58.72 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.15 | 1.47 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.53 | 0.01 | 0.15 | 3.27 | 54.42 | 60.07 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.06 | 2.25 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.32 | - | - | 5.91 | 52.17 | 60.78 |
| 56ZK7-1(238m) | Sd1 | 0.04 | 3.79 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.48 | 0.01 | 0.01 | 6.86 | 49.99 | 61.23 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 2.25 | 0.03 | 0.02 | - | 0.41 | 0.01 | 0.01 | 4.33 | 50.38 | 57.45 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 2.61 | - | 0.03 | 0.01 | 0.64 | 0.01 | - | 7.69 | 48.40 | 59.39 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | 0.01 | 4.54 | 0.05 | 0.02 | - | 0.56 | - | 0.05 | 6.53 | 49.28 | 61.07 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 4.53 | - | 0.06 | - | 0.77 | - | 0.05 | 6.97 | 49.22 | 61.59 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 2.73 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.46 | - | - | 4.46 | 52.18 | 59.86 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 1.27 | - | - | - | 0.33 | 0.01 | 0.01 | 5.19 | 53.04 | 59.85 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | 0.04 | 0.25 | 0.07 | 1.71 | 0.01 | 0.08 | 0.02 | 0.11 | 0.70 | 78.28 | 81.26 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 2.03 | - | - | - | 1.33 | - | 0.01 | 5.36 | 51.98 | 60.71 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | 0.01 | 1.54 | - | - | - | 0.55 | 0.01 | 0.01 | 2.11 | 56.14 | 60.36 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | - | 0.70 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.34 | - | - | 1.18 | 57.52 | 59.77 |
| 56ZK7-1B2 | Sd1 | 0.01 | 1.70 | 0.02 | 0.09 | - | 0.60 | - | - | 2.55 | 57.79 | 62.74 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | 0.03 | 2.59 | - | 0.03 | 0.01 | 1.11 | 0.01 | 0.03 | 7.38 | 47.00 | 58.19 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | 0.02 | 2.94 | 0.01 | 0.02 | - | 1.47 | - | 0.01 | 7.21 | 47.07 | 58.75 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | 0.05 | 3.16 | 0.01 | 0.06 | 0.02 | 3.07 | 0.01 | 0.03 | 7.46 | 45.92 | 59.79 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | - | 3.32 | - | 0.04 | - | 1.71 | 0.01 | 0.08 | 7.31 | 45.55 | 58.03 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | 0.01 | 3.25 | - | - | - | 2.35 | - | 0.01 | 7.57 | 46.84 | 60.03 |
| 8ZK8(277.09m) | Sd2 | - | 2.98 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 1.10 | 0.01 | 0.13 | 8.10 | 47.26 | 59.64 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | - | 2.44 | 0.01 | 0.02 | - | 2.85 | - | 0.03 | 9.60 | 47.90 | 62.85 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | - | 2.49 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 3.49 | - | 0.07 | 9.27 | 47.19 | 62.57 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.03 | 2.53 | - | - | 0.01 | 2.13 | 0.01 | - | 9.34 | 45.15 | 59.21 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.02 | 2.50 | - | 0.01 | - | 2.21 | 0.01 | 0.05 | 9.51 | 47.07 | 61.38 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.03 | 2.59 | 0.02 | 0.02 | - | 2.29 | 0.01 | - | 9.41 | 46.17 | 60.53 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | - | 2.62 | - | - | - | 3.08 | - | 0.07 | 9.43 | 46.55 | 61.75 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | - | 2.53 | - | - | - | 3.35 | - | - | 7.98 | 46.75 | 60.61 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.01 | 2.57 | 0.03 | - | - | 3.85 | 0.01 | 0.02 | 8.71 | 46.03 | 61.23 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.03 | 2.88 | 0.02 | - | - | 1.58 | 0.02 | 0.08 | 8.74 | 45.60 | 58.95 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.01 | 2.84 | 0.02 | 0.01 | - | 1.88 | - | 0.06 | 9.15 | 45.8 | 59.76 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.04 | 2.53 | - | 0.07 | 0.03 | 2.12 | - | 0.08 | 9.29 | 45.96 | 60.12 |
| 8ZK8(279m) | Sd3 | 0.01 | 2.43 | - | 0.01 | - | 2.29 | 0.01 | 0.03 | 9.82 | 46.39 | 61.00 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | 0.02 | 4.05 | - | 0.03 | - | 1.69 | 0.01 | 0.01 | 6.33 | 47.34 | 59.49 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | - | 3.59 | 0.01 | 0.04 | - | 1.72 | 0.02 | 0.02 | 6.36 | 48.02 | 59.77 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | 0.01 | 3.80 | - | - | - | 1.58 | - | 0.04 | 6.44 | 47.54 | 59.40 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | 0.02 | 4.84 | 0.01 | 0.07 | - | 1.40 | 0.01 | - | 6.31 | 47.97 | 60.63 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | 0.01 | 3.66 | 0.03 | 0.04 | - | 1.62 | - | - | 6.93 | 47.43 | 59.73 |
| 79ZK06(240m) | Sd3 | - | 3.44 | 0.02 | 0.02 | - | 1.62 | 0.02 | 0.04 | 6.99 | 47.38 | 59.52 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.03 | 1.09 | - | - | - | 2.34 | - | - | 8.71 | 47.65 | 59.82 |
| DC308B2-1 | Sd3 | - | 0.96 | - | 0.02 | 0.01 | 2.07 | - | 0.01 | 8.77 | 47.59 | 59.43 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.07 | 0.97 | - | - | - | 2.51 | 0.01 | - | 8.55 | 47.23 | 59.34 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.03 | 1.16 | - | 0.01 | - | 4.54 | - | - | 7.92 | 46.76 | 60.41 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.03 | 1.08 | - | 0.04 | - | 3.24 | - | 0.09 | 8.44 | 47.20 | 60.11 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.01 | 1.12 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 4.68 | - | 0.09 | 7.90 | 47.24 | 61.09 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.01 | 1.05 | - | - | - | 2.90 | 0.02 | - | 8.33 | 47.44 | 59.74 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.01 | 1.10 | 0.02 | 0.03 | - | 3.12 | - | 0.04 | 8.71 | 47.23 | 60.25 |
| DC308B2-1 | Sd3 | 0.04 | 1.01 | 0.02 | 0.03 | - | 5.51 | - | 0.06 | 8.21 | 45.41 | 60.30 |

注: 相同样品分析编号者表示同一样品多点测试结果; “-”表示未检测或低于检测限值; 其中, CO₂ 未列于表中。

表 2 北衙铁金多金属矿床菱铁矿 ICP-MS 微量元素组成特征表

$w_B/10^{-6}$

Table 2 Trace elements composition of siderites by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) in the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit

| 样品编号 | 类型 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y | ΣREE |
|------------------------|-----|-------|-------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|
| 8ZK08-279m | Sd3 | 2.41 | 5.58 | 0.73 | 2.97 | 0.55 | 1.33 | 0.47 | <0.05 | 0.19 | <0.05 | 0.09 | <0.05 | 0.06 | <0.05 | 0.89 | 14.38 |
| 79ZK06-240m | Sd3 | 4.60 | 11.30 | 1.69 | 7.28 | 1.68 | 1.50 | 1.60 | 0.22 | 1.18 | 0.17 | 0.44 | <0.05 | 0.24 | <0.05 | 6.18 | 31.90 |
| 79ZK06-156m | Sd3 | 2.80 | 5.31 | 0.58 | 2.10 | 0.31 | 0.64 | 0.32 | <0.05 | 0.20 | <0.05 | 0.10 | <0.05 | 0.08 | <0.05 | 1.03 | 12.44 |
| DC308-B ₂₋₂ | Sd3 | 2.57 | 5.46 | 0.71 | 3.02 | 0.66 | 1.03 | 0.67 | 0.07 | 0.34 | <0.05 | 0.15 | <0.05 | 0.10 | <0.05 | 1.76 | 14.78 |
| 86ZK3-412m | Sd3 | 3.78 | 5.74 | 0.66 | 2.27 | 0.54 | 1.98 | 0.67 | 0.10 | 0.59 | 0.11 | 0.35 | 0.05 | 0.30 | 0.03 | 2.82 | 17.17 |
| 90ZK5-373m | Sd3 | 3.42 | 6.46 | 0.80 | 3.11 | 0.74 | 1.90 | 0.83 | 0.12 | 0.84 | 0.15 | 0.53 | 0.08 | 0.53 | 0.07 | 4.25 | 19.58 |
| 64ZK39-447.7m | Sd3 | 1.02 | 0.93 | 0.10 | 0.33 | 0.08 | 2.52 | 0.10 | <0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | 0.34 | 5.22 |
| 58ZK23-217.4m | Sd3 | 4.01 | 7.24 | 0.90 | 3.42 | 0.90 | 1.33 | 0.97 | 0.16 | 0.84 | 0.13 | 0.36 | 0.04 | 0.27 | 0.04 | 3.19 | 20.61 |
| 34ZK4-179m | Sd3 | 1.88 | 4.13 | 0.61 | 2.56 | 0.86 | 0.40 | 1.10 | 0.20 | 1.24 | 0.22 | 0.65 | 0.08 | 0.53 | 0.06 | 5.59 | 14.52 |
| 34ZK4-191m | Sd3 | 37.20 | 53.10 | 5.47 | 17.20 | 2.25 | 1.00 | 1.55 | 0.16 | 0.74 | 0.11 | 0.39 | 0.04 | 0.28 | 0.04 | 3.02 | 119.5 |
| 56ZK7-1-B ₂ | Sd1 | 0.40 | 0.84 | 0.10 | 0.62 | 0.29 | 0.15 | 0.49 | 0.13 | 1.01 | 0.24 | 0.87 | 0.14 | 0.98 | 0.14 | 6.00 | 6.40 |
| 56ZK34-207m | Sd1 | 0.26 | 0.53 | 0.07 | 0.35 | 0.19 | 0.13 | 0.61 | 0.16 | 1.36 | 0.27 | 0.89 | 0.13 | 0.88 | 0.10 | 6.17 | 5.93 |
| 56ZK34-225.3m | Sd2 | 2.74 | 7.04 | 1.04 | 4.43 | 1.37 | 0.50 | 1.99 | 0.36 | 2.36 | 0.39 | 1.16 | 0.14 | 0.88 | 0.10 | 9.41 | 24.50 |
| 56ZK34-226.4m | Sd2 | 12.90 | 26.60 | 3.10 | 10.90 | 2.15 | 0.36 | 1.88 | 0.26 | 1.56 | 0.29 | 0.94 | 0.13 | 0.72 | 0.09 | 6.16 | 61.88 |
| 样品编号 | 类型 | LR/HR | δEu | δCe | (La/Yb) _N | (La/Sm) _N | (Gd/Yb) _N | Y/Ho | Rb | Sr | Ba | Cs | Ga | Nb | Ta | Zr | |
| 8ZK08-279m | Sd3 | 16.75 | 7.99 | 0.99 | 27.14 | 2.76 | 6.35 | >17.8 | 0.15 | 4.94 | 0.59 | 0.07 | 3.25 | <0.05 | <0.05 | 0.25 | |
| 79ZK06-240m | Sd3 | 7.29 | 2.80 | 0.95 | 12.95 | 1.72 | 5.40 | 36.4 | 0.62 | 10.10 | 14.00 | <0.05 | 3.75 | <0.05 | <0.05 | 0.64 | |
| 79ZK06-156m | Sd3 | 16.77 | 6.21 | 0.98 | 23.65 | 5.69 | 3.24 | >20.6 | 0.16 | 7.93 | <0.05 | 0.05 | 2.96 | <0.05 | <0.05 | 0.21 | |
| DC308-B ₂₋₂ | Sd3 | 10.11 | 4.73 | 0.95 | 17.37 | 2.45 | 5.43 | >35.2 | 0.26 | 2.53 | <0.05 | 0.07 | 3.15 | <0.05 | <0.05 | 0.58 | |
| 86ZK3-412m | Sd3 | 6.80 | 10.10 | 0.85 | 8.51 | 4.41 | 1.81 | 25.6 | 2.08 | 20.20 | 5.65 | 0.19 | 9.67 | 0.17 | 0.03 | 1.48 | |
| 90ZK5-373m | Sd3 | 5.22 | 7.41 | 0.92 | 4.36 | 2.91 | 1.27 | 28.3 | 0.49 | 11.60 | 2.24 | 0.16 | 8.57 | 0.05 | <0.01 | 0.74 | |
| 64ZK39-447.7m | Sd3 | 20.75 | 86.10 | 0.68 | 22.98 | 8.03 | 2.70 | 34.0 | 0.54 | 15.80 | 2.30 | 0.17 | 8.31 | 0.04 | <0.01 | 0.35 | |
| 58ZK23-217.4m | Sd3 | 6.33 | 4.35 | 0.89 | 10.04 | 2.80 | 2.91 | 24.5 | 4.71 | 6.98 | 3.45 | 0.39 | 9.26 | 0.26 | 0.02 | 4.03 | |
| 34ZK4-179m | Sd3 | 2.56 | 1.26 | 0.90 | 2.40 | 1.38 | 1.68 | 25.4 | 1.92 | 3.39 | 2.51 | 0.27 | 8.94 | 0.20 | 0.02 | 2.49 | |
| 34ZK4-191m | Sd3 | 35.11 | 1.64 | 0.87 | 89.78 | 10.40 | 4.49 | 27.5 | 0.80 | 2.43 | 1.36 | 0.18 | 11.60 | 0.02 | <0.01 | 0.39 | |
| 56ZK7-1-B ₂ | Sd1 | 0.60 | 1.22 | 0.98 | 0.28 | 0.87 | 0.41 | 25.0 | 0.34 | 0.82 | 0.67 | <0.05 | 2.48 | <0.05 | <0.05 | 0.29 | |
| 56ZK34-207m | Sd1 | 0.35 | 1.17 | 0.92 | 0.20 | 0.86 | 0.56 | 22.9 | 0.60 | 3.81 | 1.84 | 0.08 | 6.61 | 0.11 | 0.02 | 0.86 | |
| 56ZK34-225.3m | Sd2 | 2.32 | 0.93 | 0.98 | 2.10 | 1.26 | 1.83 | 24.1 | 0.43 | 13.30 | 7.42 | 0.10 | 5.96 | 0.06 | 0.02 | 2.18 | |
| 56ZK34-226.4m | Sd2 | 9.54 | 0.55 | 0.99 | 12.11 | 3.78 | 2.12 | 21.2 | 0.69 | 10.50 | 5.06 | 0.13 | 4.80 | 0.08 | 0.01 | 1.52 | |
| 样品编号 | 类型 | Hf | Th | V | Cr | Co | Ni | Sc | U | Ti | Sb | Ag | Cu | Zn | W | Ti/V | Ni/Co |
| 8ZK08-279m | Sd3 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 2.30 | 0.18 | 8.22 | 0.71 | 0.13 | 2.84 | <0.05 | <0.05 | 1.70 | 120 | 0.38 | >56.80 | 45.67 |
| 79ZK06-240m | Sd3 | <0.05 | 0.06 | <0.05 | 1.14 | 7.11 | 9.67 | 2.66 | <0.05 | 8.04 | 0.06 | 0.26 | 9.97 | 103 | 1.35 | >160.80 | 1.36 |
| 79ZK06-156m | Sd3 | <0.05 | <0.05 | <0.05 | 0.77 | 2.85 | 12.00 | 0.69 | <0.05 | 4.01 | <0.05 | 0.32 | 2.63 | 526 | 0.30 | >80.20 | 4.21 |
| DC308-B ₂₋₂ | Sd3 | <0.05 | 0.06 | <0.05 | 1.62 | 0.18 | 8.89 | 1.32 | 0.30 | 11.90 | 0.09 | 0.48 | 8.11 | 108 | 0.21 | >238.00 | 49.39 |
| 86ZK3-412m | Sd3 | 0.04 | 0.11 | 11.70 | 6.36 | 0.87 | 2.28 | 0.87 | 0.31 | 44.70 | 1.18 | 1.09 | - | 221 | - | 3.82 | 2.62 |
| 90ZK5-373m | Sd3 | 0.02 | 0.05 | 17.40 | 3.32 | 0.62 | 1.78 | 2.85 | 0.28 | 12.80 | 0.28 | 0.44 | - | 70 | - | 0.74 | 2.87 |
| 64ZK39-447.7m | Sd3 | <0.01 | 0.02 | 5.96 | 2.36 | 0.37 | 1.68 | 0.18 | 0.41 | 11.10 | 0.81 | 1.55 | - | 47 | - | 1.86 | 4.54 |
| 58ZK23-217.4m | Sd3 | 0.12 | 0.21 | 9.14 | 4.88 | 0.51 | 2.64 | 1.49 | 1.13 | 98.80 | 0.17 | 0.61 | - | 75 | - | 10.81 | 5.18 |
| 34ZK4-179m | Sd3 | 0.07 | 0.10 | 8.53 | 3.78 | 2.78 | 3.15 | 1.30 | 0.29 | 74.40 | 0.70 | 0.80 | - | 128 | - | 8.72 | 1.13 |
| 34ZK4-191m | Sd3 | 0.01 | 0.15 | 5.07 | 2.18 | 0.70 | 2.66 | 1.48 | 0.21 | 9.00 | 6.31 | 1.18 | - | 424 | - | 1.78 | 3.80 |
| 56ZK7-1-B ₂ | Sd1 | <0.05 | <0.05 | 1.19 | 2.80 | 0.58 | 7.62 | 5.75 | <0.05 | 10.50 | 0.10 | <0.05 | 2.39 | 64 | 0.61 | 8.82 | 13.14 |
| 56ZK34-207m | Sd1 | 0.03 | 0.04 | 4.93 | 1.38 | 0.47 | 1.22 | 3.05 | 0.13 | 33.60 | 0.18 | 0.02 | - | 86 | - | 6.82 | 2.60 |
| 56ZK34-225.3m | Sd2 | 0.03 | 0.05 | 8.11 | 3.01 | 1.91 | 3.93 | 3.65 | 0.50 | 18.90 | 0.29 | 0.03 | - | 305 | - | 2.33 | 2.06 |
| 56ZK34-226.4m | Sd2 | 0.03 | 0.24 | 7.03 | 2.94 | 2.95 | 3.39 | 4.89 | 0.48 | 22.00 | 0.22 | 1.41 | - | 184 | - | 3.13 | 1.15 |

注: <0.05、<0.01 以“0”计算,“-”为未检测; 标准化数据源自 Bontony(1984)。

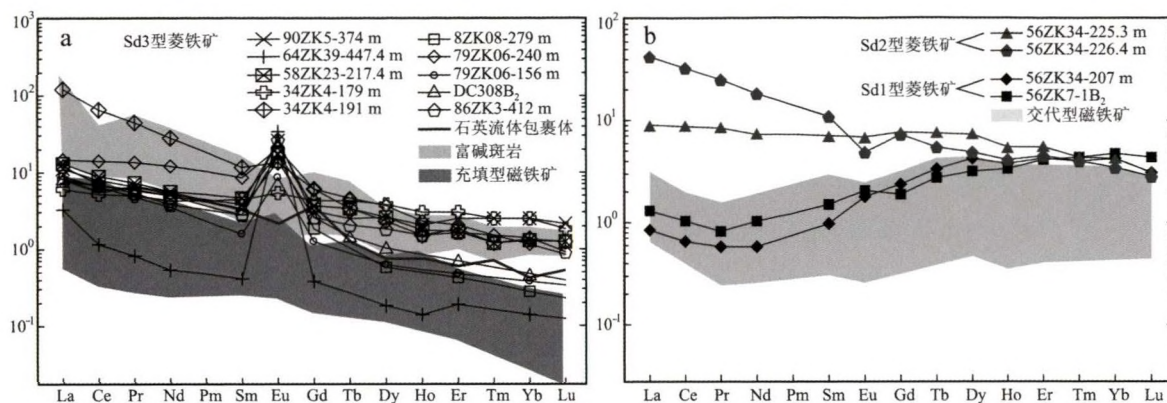


图 4 北衙铁金多金属矿床菱铁矿稀土元素标准化图解

Fig. 4 Normalized REE patterns of siderite in the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit

标准化数据源于 Boyton (1984); 富碱斑岩、磁铁矿配分型式引自成都地质调查中心(2015)①, 石英流体包裹体 REE 配分型式引自肖晓牛等(2011)

Normalized data from Boynton(1984); REE patterns of the alkali-rich porphyries and magnetites after Chengdu Center of Geological Survey, 2015①, REE patterns of the quartz fluid inclusions after Xiao Xiaoniu *et al.*, 2011.

0.98, 显示弱 Eu 负异常, 无明显 Ce 异常, $(La/Sm)_N = 0.86 \sim 0.87$, $(Gd/Yb)_N = 0.41 \sim 0.56$, $(Y/Ho)_N = 22.9 \sim 25.0$, 轻稀土元素分馏程度较重稀土元素略强。Sd2 型菱铁矿 ΣREE 值变化于 $24.50 \times 10^{-6} \sim 61.88 \times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 值为 2.32 ~ 9.54, $(La/Yb)_N = 2.10 \sim 12.11$, 略富集轻稀土元素、亏损重稀土元素、具平缓略右倾的 REE 配分曲线(图 4); $\delta Eu = 0.55 \sim 0.93$, $\delta Ce = 0.98 \sim 0.99$, 存在弱 Eu 正异常, 无明显 Ce 异常, $(La/Sm)_N = 1.26 \sim 3.78$, $(Gd/Yb)_N = 1.83 \sim 2.12$, $(Y/Ho)_N = 21.2 \sim 24.1$, 轻、重稀土元素分馏程度总体相似。Sd3 型菱铁矿 ΣREE 值为 $5.22 \times 10^{-6} \sim 119.53 \times 10^{-6}$, 集中变化于 $14.38 \times 10^{-6} \sim 31.90 \times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 值为 2.56 ~ 35.11, 集中于 5.22 ~ 20.75, $(La/Yb)_N$ 值为 2.40 ~ 89.78, 集中在 10.04 ~ 27.14 之间, 强烈富集轻稀土元素, 亏损重稀土元素, 具明显右倾的 REE 配分曲线(图 4); $\delta Eu = 1.26 \sim 86.10$, $\delta Ce = 0.68 \sim 0.99$, 总体存在强烈 Eu 正异常和弱 Ce 负异常, $(La/Sm)_N = 1.38 \sim 10.41$, $(Gd/Yb)_N = 1.27 \sim 6.35$, $(Y/Ho)_N = 24.5 \sim 36.4$ (部分样品 Ho 低于检测限, Y/Ho 或更大), 轻、重稀土元素分馏程度相似。

其他微量元素方面, 菱铁矿较磁铁矿均值低 1 个数量级, 强亏损 Th、U、Zr、Hf、Nb、Ta 等高场强元素 (HFSE) 与 Rb、Ba 等大离子亲石元素 (LILE), 并亏损 Cu、Ni、Cr、W、Ag、Ti、V 等过渡元素, 而 Co、Sr、Sc、Zn 等元素含量则保持相对稳定, 整体上具有相似的

趋势特征和配分型式(图 5)。从 Sd1、Sd2 到 Sd3, 菱铁矿微量元素也存在规律性的变化(图 5): Sc 含量从 $3.05 \times 10^{-6} \sim 5.75 \times 10^{-6}$ 渐降为 $0.18 \times 10^{-6} \sim 2.85 \times 10^{-6}$, Yb 含量自 $0.72 \times 10^{-6} \sim 0.98 \times 10^{-6}$ 减少为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 0.53 \times 10^{-6}$, 而 Ag 含量则由 $0 \sim 0.025 \times 10^{-6}$ 增加至 $0.26 \times 10^{-6} \sim 1.55 \times 10^{-6}$, Ti/V 值从 2.33 ~ 8.82 变化至 0.74 ~ > 238, Ni/Co 值也由 1.15 ~ 13.14 变化至 1.13 ~ 49.39, 总体上反映 Ti、Ni 含量增高和 V、Co 含量减少的趋势特征。

5 讨论

5.1 菱铁矿的成因分析

菱铁矿 Si、Ti、Al 含量比磁铁矿低 1 个数量级, 表明随着矿质结晶沉淀, Si^{4+} 、 Ti^{4+} 、 Al^{3+} 离子不易置换 Fe^{2+} 进入 $FeCO_3$ (菱铁矿) 晶格中, 或是经过水岩反应(局部矽卡岩化)造成溶液中 Si、Al 等含量减少; 同时, 水岩反应过程后, Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子大量进入成矿流体, 并经置换 Fe^{2+} 富集于菱铁矿晶格内, 而 Mg^{2+} 可能参与了这一过程, 以致其含量略微减少; 而 Na^+ 、 K^+ 难于置换 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 所以总体含量相对稳定。加之从 Sd1、Sd2 到 Sd3, Ca、Mg、Mn 等元素进一步富集, 变化幅度较小的 Fe 含量与 Ca、Mg、Mn 呈明显负相关, Mn 与 Ca、Mg 呈明显正相关(图 6), 也表明其是成矿流体与碳酸盐岩围岩发生水岩反应的结

① 成都地质调查中心. 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料).

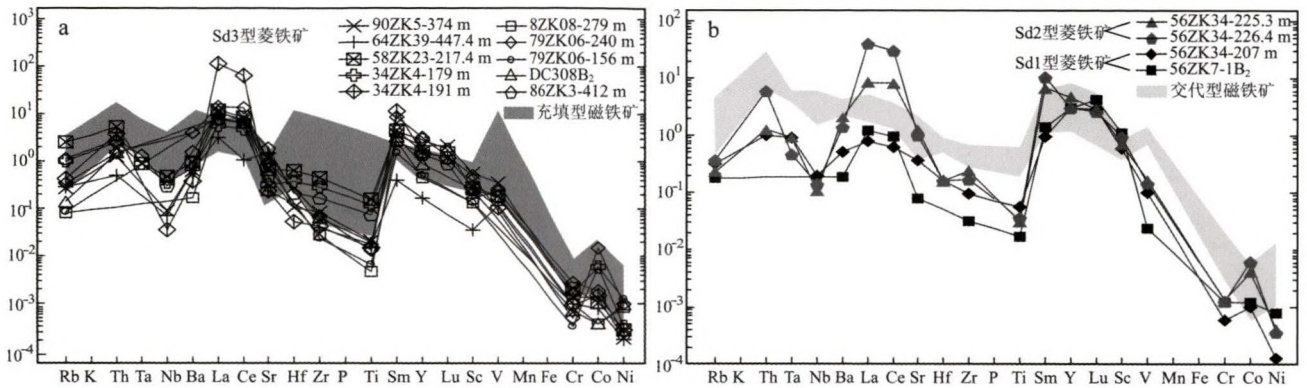


图5 北衙铁金多金属矿床菱铁矿微量元素标准化图解

Fig. 5 Normalized trace elements patterns of siderite in the Beiya Fe-Cu polymetallic deposit

标准化数据源自 Wood 等(1979); 磁铁矿数据引自成都地调中心(2015)^①

normalized data from Wood *et al.*, 1979; the data of magnetites after Chengdu Center of Geological Survey, 2015^①

果,指示3类菱铁矿与磁铁矿实为同一个成矿流体系统在不同部位连续演化的产物。同时,Fe含量的微弱变化可能与穆磁铁矿形成有关,早期的赤铁矿在以 Fe^{2+} 、 CO_3^{2-} 及 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 S^{2-} 等离子为主要组成的还原性流体作用下,通过反应 $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4 + 2\text{H}^+$,即在非氧化还原条件下加入 Fe^{2+} ,而保留赤铁矿假像的穆磁铁矿(Ohmoto, 2003; mücke *et al.*, 2005; Otake *et al.*, 2007)沿其解理有未交代完全的赤铁矿残留(图3b)。

同样,从磁铁矿阶段,经Sd1、Sd2到Sd3, ΣREE 值逐渐增大(磁铁矿 $\Sigma\text{REE} = 2.81 \times 10^{-6} \sim 13.92 \times 10^{-6}$,成都地质调查中心,2015^①),也显示成矿流体与围岩间的水岩反应在这一过程中扮演着重要的角色。3类菱铁矿的REE特征参数及配分型式存在规律性的变化,若将Sd1、Sd3作为两个组成端员,Sd2则具有过渡组成特点,说明各类型菱铁矿实为同一成矿体系矿质连续沉淀的结果,这可能也是菱铁矿微量元素具有相似的趋势特征的原因(图5)。而从Sd1、Sd2到Sd3,Ti、Ni含量增高和V、Co含量减少的趋势特征,显示早期热液交代成矿向晚期充填成矿方式转变过程中成分的变化,特别是Ag含量的增高,表明充填成矿方式可能更有利于矿质富集,并形成大规模的菱铁矿化。Ti与高场强元素(HFSE)Zr、Hf、Nb、Ta在各类型菱铁矿间变化较小(图6),并呈一定函数关系(Nielsen *et al.*, 1994; Nielsen *et al.*, 2000),指示不同类型菱铁矿尽管存在多阶段性的成矿过程,但同时也具有相同的物质来源和成因(Nad-

oll, 2009)。

5.2 成矿作用过程

5.2.1 成矿物质的示踪

除变价稀土元素Eu和Ce更易与 CO_3^{2-} 结合外,磁铁矿、菱铁矿的REE特征可以间接代表或反映矿物沉淀阶段的热液REE特征,在成矿作用方面具有重要的示踪意义。Sd1菱铁矿(II阶段早期)与交代型磁铁矿(I阶段早期)具有相似平缓略左倾的REE配分型式,而Sd3菱铁矿(II阶段晚期)与充填型磁铁矿(I阶段晚期)以及富碱斑岩、含矿斑岩内石英斑晶(富含Cu、Fe子晶矿物,代表同期的高温高盐度成矿流体)具有一致右倾的REE配分型式(肖晓牛等,2009a, 2009b),其它REE特征参数也表现出规律性变化(图4)。这一平缓左倾向右倾变化的REE配分趋势,很可能是因为 CO_3^{2-} (斑岩活动过程中和矽卡岩矿物生成时所释放)及 H^+ (穆磁铁矿形成时所释放)浓度增加,使得热液呈中性或弱酸性(pH值降低),以致LREE、HREE同 CO_3^{2-} 结合成络合物的稳定性及其富集于矿物内的能力发生了改变。不过考虑到水岩反应(矽卡岩化)更多地集中在成矿流体与围岩之间的局部范围,存在着石榴子石、硅灰石等矿物的生成,势必会影响流体的REE组成,所形成的菱铁矿(特别是Sd1和交代型磁铁矿)其实并不能代表成矿流体REE整体组成,因而,仅有Sd3和充填型磁铁矿的REE具有示踪意义。示踪结果表明,同围岩或先成矿石发生水岩反应的流体与其之后析出菱铁矿、磁铁矿的流体,与富碱斑岩

① 成都地质调查中心, 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料)。

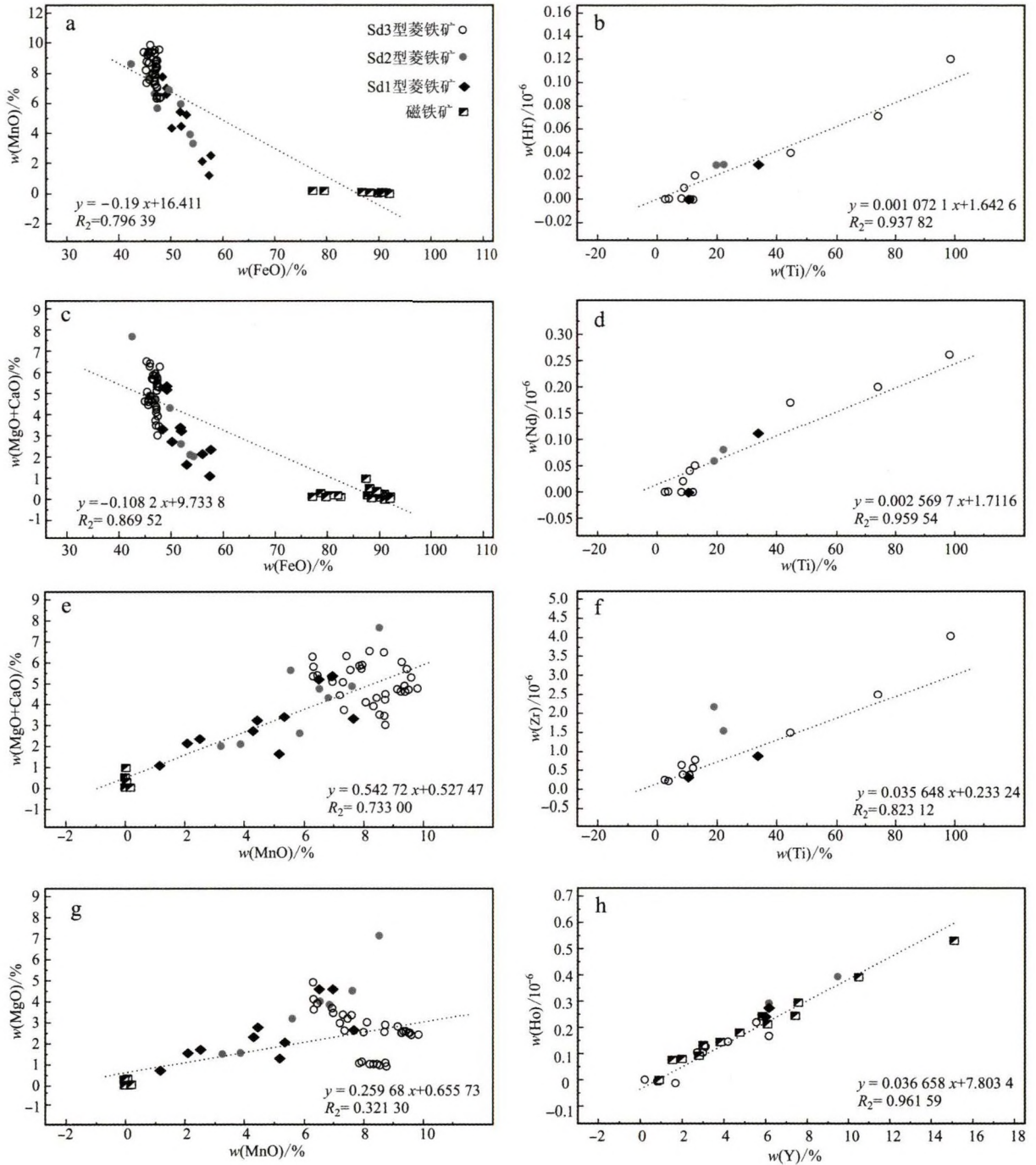


图 6 北衙铁金多金属矿床菱铁矿主量、微量元素组成特征

Fig. 6 Major and trace elements diagrams of siderite in the Beiya Fe-Au-polymetallic deposit

及其分异流体具有相似的流体演化趋势,更可能属于同一体系内不同阶段的产物。而已有的岩石地化分析(Xu *et al.*, 2006, 2007a, 2007b)与成矿流体研究(肖晓牛等, 2009a, 2011)认为,含矿质流体与富碱斑岩为壳-幔混合源,同为岩浆在深部岩浆房中的结晶分异作用产物。因此,该热液体系可能主导着

I 阶段热液交代蚀变(矽卡岩化、角岩化)及磁铁矿化以及浅表部位的 II 阶段硅化、钾化、碳酸盐化及金属硫化矿物、菱铁矿矿化过程,为同一含矿质流体或富铁质流体连续演化的不同阶段产物。

另外,稀土元素 Y-Ho 及高场强元素(HFSE)Zr-Hf、Nb-Ta 存在相近离子半径和电价,在同一热液体

系中具有比较稳定的 Y/Ho、Zr/Hf、Nb/Ta 值,当体系发生热液活动或水岩反应等变化时,上述元素会产生明显的分异,相应比值也会发生较大变化(Bau *et al.*, 1995; Yaxley *et al.*, 1998)。II 阶段早中期的 Sd1、Sd2 菱铁矿的 Y/Ho 值总体变化较小(Y/Ho = 21.2 ~ 25.0, 表 2),仅 Sd3 菱铁矿的 Y/Ho 值变化较大(Y/Ho = 24.5 ~ 36.4),总体与 I 阶段的磁铁矿(Y/Ho = 22.3 ~ 28.8)^①、富碱斑岩(Y/Ho = 24.4 ~ 31.3)^①较为一致,表明 II 阶段晚期的成矿流体组成、性质虽发生了较大变化,甚至有外来流体加入,但不同类型菱铁矿与磁铁矿实为同一成矿流体分阶段演化的产物;同时, Ti/V、Ni/Co 值及高场强元素(HFSE)Zr、Hf、Nb、Ta 含量具有相似的变化,与 I 阶段磁铁矿(Ti/V = 0.61 ~ 16.93, Ni/Co = 1.05 ~ 245.3, Y/Ho = 18.6 ~ 31.2)^①基本保持一致。

5.2.2 流体性质的演变

变价稀土元素 Eu 和 Ce 易受成矿流体成分、性质影响而表现出不同的异常特征,可衡量成矿流体温度、氧化还原条件(氧逸度)。其中, Eu²⁺ 多富集于较高温度和低氧逸度的热液中,造成所析出的矿物存在 Eu 正异常,而 Eu³⁺ 常存在于较低温度和高氧逸度的热液中,所形成矿物不具有明显 Eu 异常或仅存在弱 Eu 异常; Ce³⁺ 一般在高氧逸度条件下氧化成 Ce⁴⁺ 而出现 Ce 负异常(Henderson, 1984; Sverjensky, 1984; 田丰等, 1989; 王中刚等, 1989)。I 阶段磁铁矿单矿物 $\delta\text{Eu} = 0.36 \sim 2.77$, $\delta\text{Ce} = 0.6 \sim 1.07$ ^①, 除个别样品外,整体呈弱负、负异常,表明砂卡岩及磁铁矿化阶段是处于中性或偏碱性、氧化环境。在还原性流体作用下生成的穆磁铁矿应为成矿流体性质转变的关键,并标志着 II 阶段菱铁矿及金属硫化物矿化的开始;由 I 阶段磁铁矿向外依次产出 II 阶段的 Sd1、Sd2、Sd3 菱铁矿,所显示的高温向低温矿物渐变分带特征,表明富含 Fe²⁺、CO₃²⁻ 或 CO₂ 并析出菱铁矿的偏酸性热液,其成分组成、性质较温度更能显著影响 Eu²⁺/Eu³⁺、Ce³⁺/Ce⁴⁺ 值。从 Sd1、Sd2 到 Sd3, δEu 值变大(Sd1、Sd2: 0.55 ~ 1.22, 中值 1.05; Sd3: 1.26 ~ 86.10, 中值 5.47),指示从 II 阶段早期到晚期,成矿流体从中性或弱碱性、氧化性逐渐向偏酸性、强还原性方向转变,更有利于菱铁矿析出和 Eu²⁺(CO₃²⁻、Fe²⁺)络合、置换作用,这与 Sun 等(2017)从磁铁矿化晚期阶段的流体氧逸度

降低的研究结果一致。同时, δCe 值(Sd1、Sd2: 0.92 ~ 0.99, 标准差 $\sigma = 0.03$; Sd3: 0.68 ~ 0.99, 标准差 $\sigma = 0.08$)变化幅度则增大,整体显弱负异常,可能是 II 阶段后期的成矿流体加入了部分外来物质或流体(天水等)所致。

已有研究还显示,富 F 的热液富集 LREE 和 HFSE, Hf/Sm、Nb/La 值一般都大于 1,而富 Cl 的热液富集 LREE,亏损 HFSE, Hf/Sm、Nb/La 值多小于 1(Flynn *et al.*, 1978; Alderton *et al.*, 1980; 毕献武等, 2004)。代表热液主体微量元素特征的 Sd3 菱铁矿,总体富集 LREE, Hf/Sm、Nb/La 值均远小于 1,说明流体富 Cl,与肖晓牛等(2009a)对该矿床流体包裹体研究认识一致。处于偏酸性、低温条件下的 Cl⁻ 易与金属阳离子(Pb⁺)等结合成氯络合物形式搬运(钟日晨等, 2013),并最终富集成 Sd3 型菱铁矿;而在较高温的 Sd1、Sd2 阶段,因磁铁矿结晶,由 SO₄²⁻ 还原的 HS⁻ 等易与更大的离子半径及电负性的 Au⁺ 结合为硫氢络合物[如 Au(HS)²⁻]而被搬运(Sun *et al.*, 2004; 钟日晨等, 2013; 孙卫东等, 2015),并随流体向强还原性转变(以穆磁铁矿生成标志),形成大量菱铁矿及黄铁矿等载金矿物,金也开始沉淀、析出。

综上,富碱斑岩结晶分异出的富铁质流体在纵向及横向上运移过程中,经历了高温、氧化向低温、还原性质的转变,并依次形成了岩体边部及围岩裂隙内的有限砂卡岩化、磁铁矿、磁-赤铁矿(I 阶段)和远离岩体的碳酸盐化、方铅矿、菱铁矿(II 阶段),且以穆磁铁矿及黄铁黄铜矿等金属硫化物析出标志着成矿流体性质关键转变,同时金以黄铁矿为主要载金矿物发生沉淀富集;而菱铁矿化大范围发育,也暗示着成矿流体及金、银、铅等矿质规模巨大,显然具有重要的成矿、找矿意义。

6 结论

(1) 北衙铁金矿床发育穆磁铁矿型(Sd1)、(含)黄铁黄铜矿-穆磁铁矿型(Sd2)和方铅矿型(Sd3)3 种类型的菱铁矿,其主微量元素组成特征表明各类型菱铁矿具有一致的成矿物质来源和成因,并与早期磁铁矿一起均为同一源区含矿质流体分阶段演化产物。

① 成都地质调查中心. 2015. 北衙地区三维地质调查成果报告(内部资料).

(2) 从成矿阶段 I 到 II, 成矿环境及富铁质流体由高温、氧化性环境逐渐向较低温、还原性环境过渡, 并以穆磁铁矿生成为标志, 出现大量黄铁矿、黄铜矿等载金矿物和方铅矿、菱铁矿, 具有由内向外的矿化分带性。

(3) 岩浆热液为主的成矿流体沿围岩裂隙交代, 氧化还原条件的改变控制了不同类型金属矿物(氧化物、硫化物、碳酸盐)及金的富集沉淀, 构成北衙铁金多金属矿床的主要成矿机制。

致谢 野外期间得到了云南黄金矿业集团北衙项目部各位领导、同仁的大力支持; 室内样品测试得到了国家地质实验测试中心马天芳、李松老师和成都地质调查中心徐金沙、程万华等老师的热心帮助; 另外, 特别感谢两位审稿人对本文提出的真知灼见, 在此表示由衷感谢!

References

- Alderton D H M, Pearce J A and Potts P J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1): 149 ~ 165.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213 ~ 223.
- Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, *et al.* 2004. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: Tracing ore forming fluid signatures[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(1): 1 ~ 4(in Chinese with English abstract).
- Boyton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry*[C]. Elsevier, 63 ~ 114.
- Cantrell K J and Byrne R H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions[J]. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 51(3): 597 ~ 605.
- Cai Xiping. 1993. Characteristics, Genesis and Prospecting of Beiya Gold Deposit, Western Yunnan. *Geology and Geochemistry of Gold Deposits in China*[M]. Beijing: Science Press, 134 ~ 151(in Chinese with English abstract).
- Cai Xiping, Liu Bingguang, Li Chengyun, *et al.* 1991. Preliminary study on characteristics and genesis of Au deposit in Beiya area, western Yunnan province[J]. *Au Science and Technology*, 7: 15 ~ 20 (in Chinese with English abstract).
- Flynn T R and Burnham C W. 1978. An experimental determination of rare earth partition coefficients between chloride containing vapor phase and silicate melts[J]. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 42(6): 685 ~ 701.
- Fan Jianguo, Ni Pei, Su Wenchao, *et al.* 2000. Characteristics and significance of rare earth elements in quartz of Sidaogou hydrothermal gold deposit, Liaoning[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4): 587 ~ 590(in Chinese with English abstract).
- Ge Liangsheng, Yang Jiahe, Guo Xiaodong, *et al.* 1999. The existence and evidence of nearly East-West buried structural belt of Northwestern Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 18(2): 153 ~ 165(in Chinese with English abstract).
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 59(21): 4 329 ~ 4 350.
- He Zhonghua, Guan Deren, He Wenyan, *et al.* 2016. Exploration model of Beiya super large gold-polymetallic deposit, northwestern, Yunnan [J]. *Mineral Deposits*, 35(2): 261 ~ 282(in Chinese with English abstract).
- He Zhonghua, Zhou Yunman, He Wenyan, *et al.* 2013. Genetic types and metal logenic regularity of Beiya superlarge gold-polymetallic deposit, northwestern Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 32(2): 244 ~ 258(in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian, Zhong Dalai and Deng Wanming. 2004. A tectonic model for porphyry copper-molybdenum-gold metallogenic belts on the eastern margin of the Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Geology in China*, 31(1): 1 ~ 14(in Chinese with English abstract).
- Lee J H and Byrne R H. 1993. Complexation of trivalent rare earth element (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions[J]. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, 57(2): 295 ~ 302.
- Li Jun, Ding Jun, Niu Haobin, *et al.* 2016. Geochemical characteristics of magnetite from Beiya gold polymetallic deposit in western Yunnan and its constraint on mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 35(2): 395 ~ 413(in Chinese with English abstract).
- Li Wenchang and Mo Xuanxue. 2001. The Cenozoic tectonics and metallogenesis in the "Three-River"[J]. *Yunnan Geology*, 20(4): 333 ~ 346(in Chinese with English abstract).
- Li Yanhua, Yan Yunfei, Tan Jun, *et al.* 2007. The application of Rare Earth Elements in research of ore deposits[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 22(4): 294 ~ 298(in Chinese with English abstract).

- nese with English abstract).
- Li Zhuang, Tang Juxing, Wang Liqiang, *et al.* 2016. Mineralogical characteristics of skarn in the Pusanguo Pb-Zn polymetallic deposit of Tibet and their geological significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 37(2): 241~258(in Chinese with English abstract).
- Liu Xianfan, Song Xiangfeng, Lu Qiuxia, *et al.* 2006. Mantle fluid's action in the processes of petrogenesis of alkalic porphyry and associated mineralizations, western Yunnan, China: Constraint of geochronology and isotope geochemistry[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 36(4): 503~510(in Chinese with English abstract).
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. *Chemical Geology*, 7(1): 25~41.
- Luo Wenjuan and Sun Jian. 2019. Oxygen isotope geochemistry of Fe oxide minerals and its applications to the study of iron ore deposit[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(1): 121~130(in Chinese with English abstract).
- Mineyev D A. 1963. Geochemical differentiation of the rare-earths[J]. *Geochemistry*, 12(11): 1 129~1 149.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 745~750.
- 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(7): 973~980.
- Mücke A and Raphael Cabral A. 2005. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks[J]. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 65(3): 271~278.
- Nadoll P. 2009. Geochemistry of Magnetite from Hydrothermal Ore Deposits and Host Rocks: Case Studies from the Proterozoic Belt Supergroup, Cu-Mo-porphyry + Skarn and Climax-Mo Deposits in the Western United States[D]. University of Auckland.
- Nielsen R L. 1994. Major- and trace-element magnetite-melt equilibria [J]. *Chemical Geology*, 117(1~4): 167~191.
- Nielsen R L and Beard J S. 2000. Magnetite-melt HFSE partitioning[J]. *Chemical Geology*, 164(1~2): 21~34.
- Niu Haobin, Hu Wenyi, Ding Jun, *et al.* 2015. Re-Os age of molybdenite and geological significance from the Beiya Au-polymetallic deposit [J]. *Geology and prospecting*, 51(1): 1~12(in Chinese with English abstract).
- Ohmoto H. 2003. Nonredox transformations of hematite-magnetite in hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 98(1): 157~161.
- Otake T, Wesolowski D J, Anovitz L M, *et al.* 2007. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1~2): 60~70.
- Pan Guitang, Xu Qiang, Hou Zengqian, *et al.* 2003. "Southwest Sanjiang" Multi Arc Orogenic Process and Resource Evaluation of Metallogenic System[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~420(in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Qi Liang, *et al.* 2004. REE distribution pattern for the hydrothermal calcites from Xikuangshan antimony deposit and its constraining factors[J]. *Geological Review*, 50(1): 25~32(in Chinese with English abstract).
- Shen Qihan. 2009. The recommendation of a systematic list of mineral abbreviations[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495~500(in Chinese with English abstract).
- Shuang Yan, Bi Xianwu, Hu Ruizhong, *et al.* 2006. Ree Geochemistry of hydrothermal calcite from tin-polymetallic deposit and its indicating of source of hydrothermal ore-forming fluid[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 26(2): 57~65(in Chinese with English abstract).
- Sun Weidong, Arculus R J, Kamenetsky V S, *et al.* 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization[J]. *Nature*, 431(7 011): 975~978.
- Sun Weidong, Li He, Ling Mingxing, *et al.* 2015. Magnetite crisis and copper gold mineralization[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(5): 895~901(in Chinese with English abstract).
- Sun Xiaoming, Lin Hai, Fu Yu, *et al.* 2017. Trace element geochemistry of magnetite from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its implications for the ore forming processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 91: 477~490.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth Planet Science Letter*, 67(1): 70~78.
- Terakado Y and Masuda A. 1988. The coprecipitation of rare earth elements with calcite and aragonite[J]. *Chemical Geology*, 69(1~2): 103~110.
- Wang Liqiang, Tang Juxing, Wang Denghong, *et al.* 2012. Rare earth element and trace element feature of molybdenite in Bangpu Mo (Cu) Deposit, Maizhokunggar, Xizang (Tibet), and their constraints on the nature of ore-forming Fluid[J]. *Geological Review*, 58(5): 887~892(in Chinese with English abstract).
- Whitney P R and Olmsted J F. 1998. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: The Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2 965~2 977.
- Wood D A, Tarney J, Varet J, *et al.* 1979. Geochemistry of basalts

- drilled in the North Atlantic by IPOD Leg49: Implic for mantle heterogeneity[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 42(1): 77~97.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters[J]. *Chemical Geology*, 82: 159~186.
- Wang Wei, Wang Minfang, Liu Kun, *et al.* 2016. The current status and prospects of the study of garnet in skarn for hydrothermal fluid evolution tracing and mineralization zoning[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 141~161(in Chinese with English abstract).
- Xiao Xiaoni. 2009. Alkali-rich Porphyries of the Beiya Area in Western Yunnan and Their Gold-polymetallic Metallogeny[D]. China University of Geosciences (Beijing), 1~127(in Chinese with English abstract).
- Xiao Xiaoni, Yu Xuehui, Mo Xuanxue, *et al.* 2009. A study of fluid inclusions from Beiya gold-polymetallic deposit in western Yunnan[J]. *Earth Science Frontiers*, 16(2): 250~261(in Chinese with English abstract).
- Xiao Xiaoni, Yu Xuehui, Mo Xuanxue, *et al.* 2011. Geochemical characteristics of metallogenesis in the gold-polymetallic deposit in Beiya, western Yunnan Province[J]. *Geology and Prospecting*, 47(2): 170~179(in Chinese with English abstract).
- Xu Xingwang, Cai Xinping, Song Baocang, *et al.* 2006. Petrologic, chronological and geochemistry characteristics and formation mechanism of alkaline porphyries in the Beiya gold district, western Yunnan [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 631~642(in Chinese with English abstract).
- Xu Xingwang, Cai Xinping, Xiao Qibing, *et al.* 2007a. Porphyry Cu-Au and associated polymetallic Fe-Cu-Au deposits in Beiya area, Yunnan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 31(1~4): 224~246.
- Xu Xingwang, Cai Xinping, Zhong Jiayong, *et al.* 2007b. Formation of tectonic peperites from alkaline magmas intruded into wet sediments in the Beiya area, western Yunnan, China[J]. *Journal of Structural Geology*, 29(8): 1400~1413.
- Xu Xingwang, Cai Xinping, Zhang Baolin, *et al.* 2007. Genetic types and framework model of Beiya gold ore district in western Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 26(3): 249~264(in Chinese with English abstract).
- Whitney P R and Olmsted J F. 1998. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: The Willsboro-Lewis Wollastonite ores, New York, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(17): 2965~2977.
- Yaxley G M, Green D H and Kamenetsky V. 1998. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere[J]. *Journal of Petrology*, 39(11~12): 1917~1930.
- Ye Lin, Gao Wei, Yang Yulong, *et al.* 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1362~1372(in Chinese with English abstract).
- Zhao Fufeng, Liu Xianfan, Chu Yating, *et al.* 2011. Immiscible characteristics of mantle-derived fluid inclusions in special xenoliths from Cenozoic alkali-rich porphyry in west Yunnan[J]. *Geochimica*, 40(4): 305~323(in Chinese with English abstract).
- Zhong S and Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements(REEs) between calcite and seawater solution at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentration [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3): 443~453.
- Zhou Taofa, Zhang Lejun, Yuan Feng, *et al.* 2010. LA-ICP-MS insitu trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S Deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis[J]. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 306~319(in Chinese with English abstract).
- Zhou Yunman, Gao Qifang, Liu Zhibin, *et al.* 2017. Occurrence of gold from Beiya gold-polymetallic deposit in northwestern Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(1): 231~245(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡新平. 1993. 滇西北衙金矿床特征、成因及找矿远景预测[A]. 中国金矿地质地球化学研究[C]. 北京: 科学出版社.
- 蔡新平, 刘秉光. 1994. 深大断裂与金的成矿物质来源——关于区域成矿作用研究中的问题和研究方向的讨论[J]. *黄金科学技术*, 2(6): 4~12.
- 蔡新平, 刘秉光, 李成云, 等. 1991. 滇西北衙金矿床特征及成因初探[J]. *黄金科学技术*, (7): 7~19.
- 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 2004. 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*, 23(1): 1~4.
- 范建国, 倪培, 苏文超, 等. 2000. 辽宁四道沟热液金矿床中石英的稀土元素的特征及意义[J]. *岩石学报*, 16(4): 587~590.
- 葛良胜, 杨嘉禾, 郭晓东, 等. 1999. 滇西北地区(近)东西向隐伏构造带的存在及证据[J]. *云南地质*, 18(2): 153~165.
- 和中华, 官德任, 和文言, 等. 2016. 滇西北衙超大型金多金属矿床勘查模型[J]. *矿床地质*, 35(2): 261~282.
- 和中华, 周云满, 和文言, 等. 2013. 滇西北衙超大型金多金属矿床

- 成因类型及成矿规律[J]. 矿床地质, 32(2): 244~258.
- 侯增谦, 钟大赉, 邓万明. 2004. 青藏高原东缘斑岩铜钼金成矿带的构造模式[J]. 中国地质, 31(1): 1~14.
- 雷文高译. 1990. 硫化物在矽卡岩和矽卡岩磁铁矿床矿石中起金的载体作用[J]. 黄金科技动态, (11): 19~22.
- 李文昌, 莫宣学. 2001. 西南“三江”地区新生代构造及其成矿作用[J]. 云南地质, 20(4): 333~346.
- 李俊, 丁俊, 牛浩斌, 等. 2016. 滇西北钨铁金多金属矿床磁铁矿元素地球化学特征及其对成矿作用的制约[J]. 矿床地质, 35(2): 395~413.
- 李闰华, 鄢云飞, 谭俊, 等. 2007. 稀土元素在矿床学研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 22(4): 294~298.
- 李壮, 唐菊兴, 王立强, 等. 2018. 西藏浦桑果铅锌多金属矿床矽卡岩矿物学特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 37(2): 241~258.
- 刘显凡, 宋祥峰, 卢秋霞, 等. 2006. 地幔流体在滇西富碱斑岩成岩成矿过程中的作用——地质年代学和同位素地球化学制约[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 36(4): 503~510.
- 刘显凡, 蔡永文, 卢秋霞, 等. 2010. 滇西地区富碱斑岩中地幔流体作用踪迹及其成矿作用意义[J]. 地学前缘, (1): 114~136.
- 骆文娟, 孙剑. 2019. 铁氧化物氧同位素示踪原理及其在铁矿成因研究中的应用[J]. 岩石矿物学杂志, 38(1): 121~130.
- 牛浩斌, 胡文懿, 丁俊, 等. 2015. 滇西北钨铁金多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J]. 地质与勘探, 51(1): 1~12.
- 潘桂棠, 徐强, 侯增谦, 等. 2003. 西南“三江”多岛弧造山过程成矿系统与资源评价[M]. 北京: 地质出版社.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 2004. 锡矿山热液方解石的REE分配模式及其制约因素[J]. 地质论评, 50(1): 25~32.
- 沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. 岩石矿物学杂志, 28(5): 495~500.
- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2006. 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, 26(2): 57~65.
- 孙卫东, 李贺, 凌明星, 等. 2015. 磁铁矿危机与铜金热液成矿[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(5): 895~901.
- 田丰, 施焱. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 王立强, 唐菊兴, 王登红, 等. 2012. 西藏墨竹工卡县邦铺钼(铜)矿床辉钼矿稀土-微量元素特征及对成矿流体性质的指示[J]. 地质论评, 58(5): 887~892.
- 王伟, 王敏芳, 刘坤, 等. 2016. 矽卡岩中石榴子石在示踪热液流体演化和矿化分带中的研究现状及其展望[J]. 岩石矿物学杂志, 35(1): 147~161.
- 王建华. 2017. 滇西鹤庆北衙富碱斑岩金多金属成矿系统研究[D]. 昆明理工大学, 1~130.
- 肖晓牛. 2009. 滇西北衙地区富碱斑岩及其金多金属成矿作用[D]. 中国地质大学(北京).
- 肖晓牛, 喻学惠, 莫宣学, 等. 2009. 滇西北钨铁金多金属矿床流体包裹体研究[J]. 地学前缘, 16(2): 250~261.
- 肖晓牛, 喻学惠, 莫宣学, 等. 2011. 滇西北钨铁金多金属矿床成矿地球化学特征[J]. 地质与勘探, 47(2): 170~179.
- 徐兴旺, 蔡新平, 宋保昌, 等. 2006. 滇西北钨铁矿区碱性斑岩岩石学、年代学和地球化学特征及其成因机制[J]. 岩石学报, (3): 631~642.
- 徐兴旺, 蔡新平, 张宝林, 等. 2007. 滇西北钨铁矿床类型与结构模型[J]. 矿床地质, 26(3): 249~264.
- 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. 岩石学报, 28(5): 1362~1372.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等. 2010. 安徽铜陵新桥Cu-Au-S矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位测定及其对矿床成因的制约[J]. 地学前缘, 17(2): 306~319.
- 赵甫峰, 刘显凡, 楚亚婷, 等. 2011. 滇西富碱斑岩中特殊包体岩石的流体包裹体幔源不混溶特征[J]. 地球化学, 40(4): 305~323.
- 周云满, 高起方, 刘志斌, 等. 2017. 滇西北钨铁金多金属矿床金的赋存状态研究[J]. 矿物学报, 37(1): 231~245.