

叶霖,刘玉平,张乾,等.云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量及稀土元素地球化学特征.吉林大学学报(地球科学版),2017,47(3):734-750. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.201703108.

Ye Lin, Liu Yuping, Zhang Qian, et al. Trace and Rare Earth Elements Characteristics of Sphalerite in Dulong Super Large Sn-Zn Polymetallic Ore Deposit, Yunnan Province, Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2017, 47(3): 734-750. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.201703108.

云南都龙超大型锡锌多金属矿床中 闪锌矿微量及稀土元素地球化学特征

叶霖¹,刘玉平¹,张乾¹,鲍谈^{1,2},
何芳^{1,2},王小娟^{1,2},王大鹏¹,蓝江波¹

1.中国科学院地球化学研究所/矿床地球化学国家重点实验室,贵阳 550081

2.中国科学院大学地球科学学院,北京 100049

摘要:云南马关都龙锡锌多金属矿床位于滇东南老君山锡锌钨多金属成矿区南部,是我国三大锡石硫化物矿床之一,目前对其矿床成因认识存在较大分歧。本文采用 ICP-MS 对都龙矿床中闪锌矿微量元素及稀土元素组成进行分析,以探讨该矿床成矿作用,为甄别已有成因观点提供证据。结果表明,矿床中闪锌矿以富集 Fe、Mn、In、Co、Sn 和贫 Cd、Ga、Ge、Ni 等元素为特征,成矿温度属于中—高温,其微量元素组成与白牛厂矿床(与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型矿床)中的闪锌矿非常相似,和远源矽卡岩型铅锌矿床(核桃坪和芦子园)中闪锌矿存在一定差异,明显有别于喷流沉积型铅锌矿床(云南澜沧老厂和广东大宝山)中闪锌矿。此外,该矿床闪锌矿稀土配分模式多为轻稀土元素富集中等的向右倾斜曲线,以 LREE/HREE 值高、Eu 负异常明显和 Ce 异常不明显为特征,与矿区燕山晚期隐伏花岗岩稀土元素特征基本一致,成矿物质来源以矿区燕山晚期隐伏花岗岩为主。结合近期矿山开采和地质勘探所揭露的矿化和矽卡岩蚀变的垂向分带等矿床地质特征,认为云南马关都龙锡锌多金属矿床属于与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型多金属矿床,其中层状矽卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果,矿化类型和围岩蚀变的分带与隐伏岩体的距离有关。

关键词:都龙锡锌多金属矿床;闪锌矿;微量元素;稀土元素;燕山晚期隐伏花岗岩

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.201703108

中图分类号:P618.2

文献标志码:A

Trace and Rare Earth Elements Characteristics of Sphalerite in Dulong Super Large Sn-Zn Polymetallic Ore Deposit, Yunnan Province

Ye Lin¹, Liu Yuping¹, Zhang Qian¹, Bao Tan^{1,2}, He Fang^{1,2},
Wang Xiaojuan^{1,2}, Wang Dapeng¹, Lan Jiangbo¹

收稿日期:2016-11-13

作者简介:叶霖(1970—),男,研究员,博士,主要从事矿床地球化学研究,E-mail:yelin@vip.gyig.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41173063,41673056);云南华联锌铟股份有限公司科研项目(KY20120910);中国科学院地球化学研究所“十二五”项目群(SKLODG-ZY125-02)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41173063, 41673056), Scientific Research Project of Yunnan Hualian Zinc and Indium Co. LTD. (KY20120910) and 12th Five-Year Plan Project of State Key Laboratory of Ore-Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (SKLODG-ZY125-02)

1. Institute of Geochemistry / State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. College of Earth Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: As one of the three largest Sn-Zn polymetallic ore deposits in China, the Dulong ore deposit is located within the southern Laojunshan Sn-Zn-W polymetallic mineralization province in south-eastern Yunnan. There are conflicts on ore genesis of this deposit. Researches on the trace and rare earth elements of sphalerite in the deposit, by ICP-MS, shows that the sphalerite is characterized by enrichment of Fe, Mn, In, Co, Sn and depleted in Cd, Ga, Ge, Ni, which is similar to that of the Bainiuchang Pb-Zn ore deposit (magmatic hydrothermal type deposit related to Late Yanshanian granite), and certainly different from that of the skarn type Pb-Zn deposit of distant origin (e.g. Hetaoping and Luziyuan, Yunnan), and is quite different from that of the massive sulfide Pb-Zn deposit (e.g. Laochang, Yunnan and Dabaoshan, Guangdong). The chondrite-normalized REE patterns of the sphalerite belong to the LREE-rich type, which are characterized by the higher LREE/HREE ratio, the obvious negative anomaly of Eu and the unobvious anomaly of Ce, corresponding to that of Late Yanshanian concealed granite. Research data in this paper show that, in this deposit, the ore-forming materials mainly came from the granite and the ore-forming temperature belongs to the medium-high temperature. In consideration of the vertical mineralization zoning and skarn alteration zoning, it is suggested that the Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit is a skarn type related to the Late Yanshanian granite, and the zoned mineralization and wall-rock alteration are controlled by the distance between the deposit and the concealed intrusion.

Key words: Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit; sphalerite; trace elements; rare earth elements; Late Yanshanian concealed granite

0 引言

都龙超大型锡锌多金属矿床是我国滇东南最重要的锡矿资源基地之一。矿区位于云南省马关县都龙镇东侧,由铜街、曼家寨、曼家寨西、金石坡和辣子寨等矿段组成,成矿元素以 Sn 和 Zn 为主,目前,累计已探明 Sn 资源量约 40 万 t、Zn 资源量 400 余万 t,并伴生 Pb、Ag、Cu、In 和 Cd 等多种有益组分,这些有用元素储量均已达到大(超大)型规模,如伴生 In 储量约 6 000 t。该矿床是继个旧、大厂之后我国又一重要的锡金属资源基地^[1]。都龙矿床的开采历史长达百余年,自 20 世纪 80 年代以来在矿床地质研究方面积累了大量研究成果,包括区域构造背景及岩浆岩演化^[2-7]、矿床地质特征^[8-12]、矽卡岩矿物学^[13-15]、成矿时代^[16-18]和成矿预测^[19-21]等,极大地推动了矿区地质研究的深入。但是,由于本矿床成矿作用复杂,在矿床成因认识方面仍然存在较大分歧,包括岩浆热液成因^[8-9]、热水沉积^[22-23]、沉积-变质-热液改造成矿^[14,24]等不同成因观点,难以建立统一成矿模式,不利于矿区深部及外围地质勘探工作

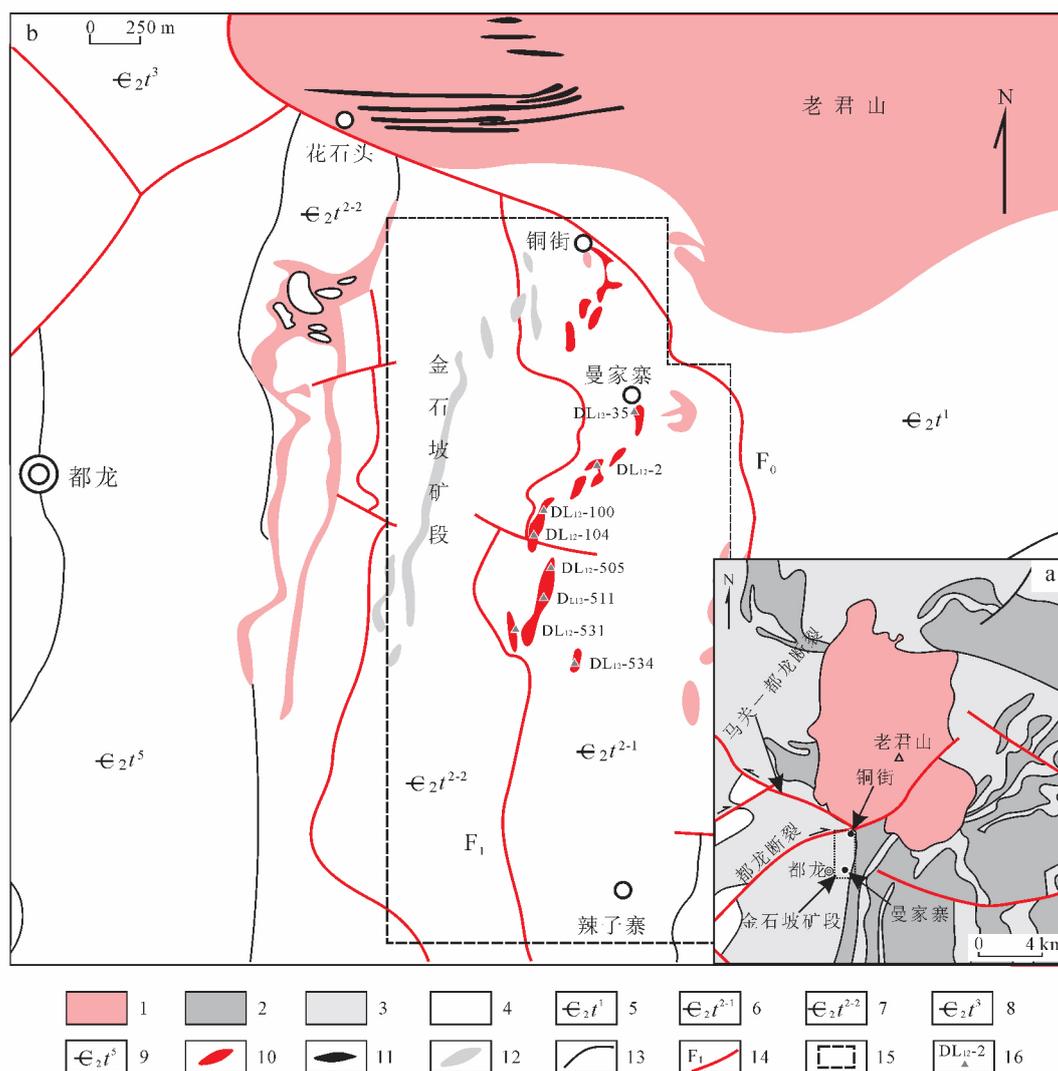
的深入。众所周知,闪锌矿是铅锌矿床中最主要矿石矿物之一,常含有 Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In、Se、Te 等多种微量元素,蕴含丰富成因信息^[25-26],长期以来被用于划分铅锌矿床成因类型,并提供有用成矿信息^[25-38]。本研究通过 ICP-MS 对都龙矿床中闪锌矿微量及稀土元素组成进行分析,并开展对比研究,结合近期矿山开采和地质勘探所揭露的一些新地质现象和矿床地质特征,以探讨本矿床成矿作用,为甄别已有成因观点提供实际证据。

1 区域及矿区地质概况

都龙矿床位于老君山变质核杂岩之西南部(图 1),大地构造背景属于华南褶皱系西端与扬子地块、哀牢山褶皱系等三大构造单元交接部位^[2]。区域内大面积出露加里东期南温河和燕山晚期老君山 S 型花岗岩。前者形成于 440±420 Ma^[16],并经历了印支期区域动力变质改造;而燕山晚期老君山花岗岩为复式岩体,其主体出露于矿区北侧,南北长约 14 km,东西宽约 9 km,面积约 134 km²,并向南倾伏于矿区深部。根据该岩体的产状、岩石结构构造

特征及同位素年龄差异可以划分为二期^[6-7,16]:第一期(γb^{3a})为中粗粒二云二长花岗岩(96.0–87.2 Ma),呈岩基产出,分布于复式岩体边缘,且该期花岗岩浅侵位时也形成了同期的花岗斑岩脉,其形成时代为(87.3±2.1)(86.9±1.4)Ma,呈岩脉、岩枝产出;第二期(γb^{3b})为中细粒二云母花岗岩(86.8 Ma),呈岩珠侵入第一期岩体中。区域出露地层以前寒武系猛洞岩群为主,主要为片岩、片麻岩、

变粒岩、硅质岩及斜长角闪岩((761±12)Ma^[4]),其次为寒武系田蓬组碳酸盐岩夹石英云母片岩。马关—都龙大断裂呈弧形展布于都龙矿床北东侧,矿区内主要的控矿构造为NW向马关—都龙断裂派生出的一系列SN向次级断裂,这些SN向断裂可能为矿液主要运输通道,而在其旁的张性断裂是矿质沉淀的有利场所^[19]。



1.老君山花岗岩;2.下寒武统;3.中寒武统;4.泥盆系;5.中寒武统田蓬组第一段黑云母斜长片麻岩、黑云斜长角闪片麻岩、斜长变粒岩、花岗片麻岩;6.中寒武统田蓬组第二段一亚段石英云母片岩、灰白色中厚层状细至粗晶钙质和白云质大理岩夹片岩;7.中寒武统田蓬组第二段二亚段灰至浅灰色薄至中厚层状细晶钙质、泥质大理岩,夹石英云母片岩;8.中寒武统田蓬组第三段灰绿色石英云母片岩,夹钙质大理岩;9.中寒武统田蓬组第五段浅灰、灰绿色石英云母片岩夹薄—中厚层状白云石大理岩;10.砂卡岩型 Sn-Zn 矿体;11.脉状 W-Sn-Cu-Mo 矿体;12.砂卡岩;13.地质界线;14.断层及编号;15.研究区;16.采样位置及样品编号。据文献^[11]修改。

图 1 都龙矿区地质简图

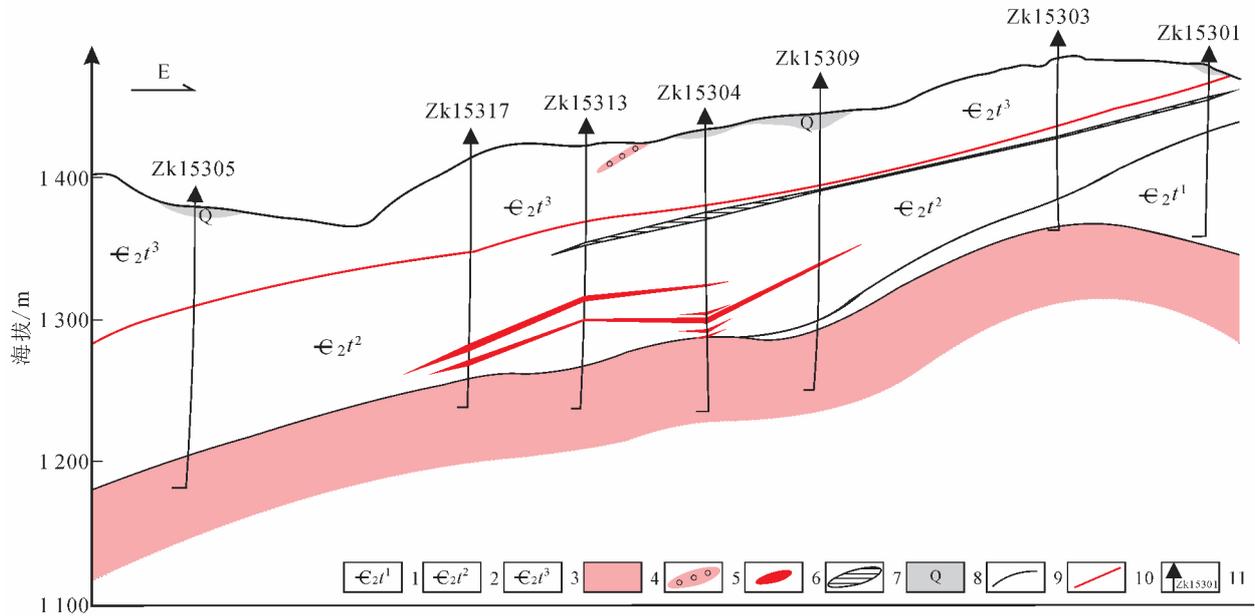
Fig.1 Simplified geological map of the Dulong Sn-Zn polymetallic ore area

矿区出露地层以中寒武统田蓬组(ϵ_2t)为主(图 2),由上而下分为 5 个岩性段:下部(ϵ_2t^1)为深灰绿色黑云母斜长片麻岩、黑云斜长角闪片麻岩、斜长变粒岩、花岗片麻岩;中部($\epsilon_2t^2-\epsilon_2t^4$)以碳酸盐岩为主;上部(ϵ_2t^5)则以石英云母片岩为主。其中,中寒武统田蓬组第二段(ϵ_2t^2)是矿区 Sn、Zn、Cu 工业矿体最主要的赋存层位,其岩性复杂,由石英云母片岩、大理岩、砂卡岩、变粒岩及少量片麻岩组成,根据岩性特征又可划分上、下亚段:1) ϵ_2t^{2-2} ,灰至浅灰色薄至中厚层状细晶钙质、泥质大理岩,夹石英云母片岩及似层状砂卡岩扁豆体,是 Sn、Zn 工业矿体赋存层位之一,与下亚段 ϵ_2t^{2-1} 为层间断层(F_1)接触,厚度 90190 m;2) ϵ_2t^{2-1} ,浅部为灰绿色石英云母片岩,夹少量薄层砂卡岩透镜体,向深部过渡为灰白色中厚层状细至粗晶钙质和白云质大理岩夹片岩,在大理岩与片岩接触部位,往往形成厚大似层状砂卡岩地质体,富厚 Sn-Zn-Cu 矿体赋存于这些砂卡岩中,该地层 ϵ_2t^{2-1} 与下伏层位 ϵ_2t^1 为断层(F_0)接触,厚度 110330 m。此外,矿区中寒武统田蓬组第三段(ϵ_2t^3)也是矿区赋矿地层之一,其中发育少量 Pb、Zn、Ag、Sn 矿化,部分地段下部富集成扁豆状或囊状工业矿体,该地层岩性为灰绿色石英

云母片岩,夹钙质大理岩,厚度450630 m。

矿区南北向断层发育,为主要控矿构造(如 F_0 和 F_1),而东西向断层规模均较小,常错断 Sn-Zn 矿体。已有的钻探揭露矿区深部均存在隐伏花岗岩(图 2),其岩性与老君山第一期中一粗粒二云二长花岗岩(γb^{3a})相似,我们同位素定年结果(97-90 Ma,课题组数据,未发表)表明两者形成时间在误差范围内一致。因此,深部的隐伏花岗岩可能是老君山第一期花岗岩向南侧伏组成部分。

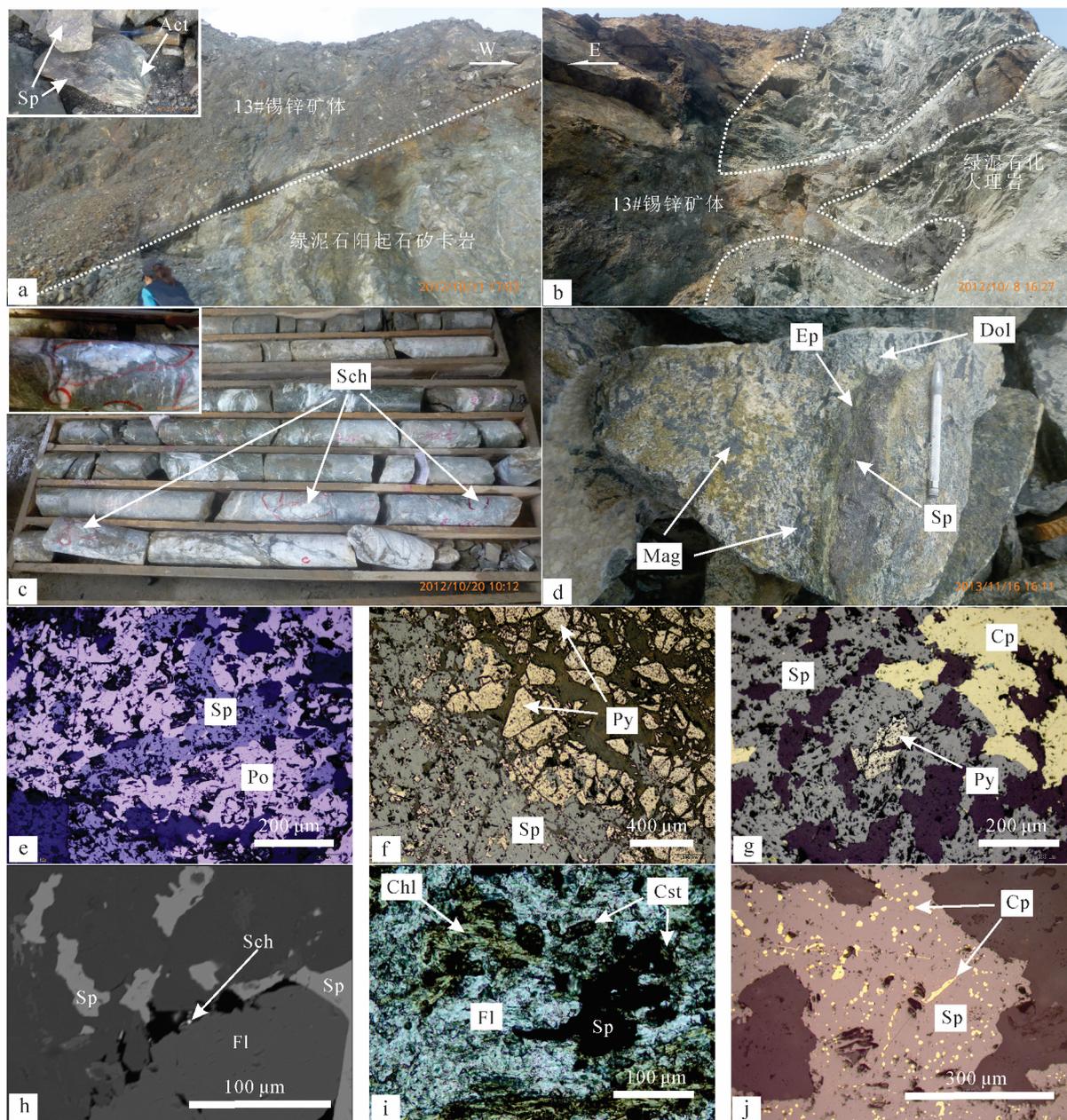
Sn-Zn 主矿体赋存于中寒武统田蓬组第二段至第四段,其产状为似层状、透镜状、囊状及网脉状,与围岩产状基本一致(图 3a),在平面上呈南北向带状分布,剖面上具叠瓦状排列,局部地段可见矿体切穿地层(图 3b)。值得一提的是,近年来矿区地质勘探找矿过程中,在曼家寨西部金石坡矿段和曼东地区深部均找到很好的钨矿化(图 2 和图 3c),白钨矿呈(网)脉状产于中寒武统田蓬组第二段一亚段石榴石透辉石砂卡岩中,其规模达到中型矿床^[11]。总体上,矿区锡锌主矿体矿石类型以锡石硫化物砂卡岩型为主,在主矿带外围还发育了铅锌碳酸盐型矿化^[12]。



1.中寒武统田蓬组第一段;2.中寒武统田蓬组第二段;3.中寒武统田蓬组第三段;4.燕山晚期花岗岩;5.花岗斑岩;6.W-Cu-Mo 矿体;7.Sn-Zn 矿体;8.第四纪;9.地层界线;10.断层;11.钻孔及编号。据文献[11]修改。

图 2 都龙矿区金石坡矿段 153 号勘探线剖面图

Fig.2 No.153 sectionsketch map of Jinshipo ore block, Dulong ore area



a.沿层间(绿泥石阳起石砂卡岩 \in_2t^{-1})断层产出的 13# 锡锌矿体(曼家寨矿段 59 线附近); b.穿切地层(绿泥石化大理岩 \in_2t^{-1})的 13# 锡锌矿体(曼家寨矿段 59 线附近); c.石榴石透辉石砂卡岩中白钨矿脉(Zk19021, 594599 m); d.闪锌矿脉穿插交代含磁铁矿白云岩(曼家寨 31 线附近); e.闪锌矿包裹交代磁黄铁矿; f.闪锌矿包裹交代黄铁矿; g.闪锌矿包裹交代黄铁矿和黄铜矿; h.闪锌矿沿萤石间隙充填,并交代白钨矿(电子探针照片); i.闪锌矿交代锡石(正交); j.闪锌矿中黄铜矿“病毒”结构(矿相)。Act.阳起石; Chl.绿泥石; Cp.黄铜矿; Cst.锡石; Dol.白云石; Ep.绿帘石; Fl.萤石; Mag.磁铁矿; Po.磁黄铁矿; Py.黄铁矿; Sch.白钨矿; Sp.闪锌矿。

图 3 都龙矿区矿体产状和矿化特征

Fig.3 The occurrence of orebodies and relative micrograph in Dulong ore area

矿床中金属矿物主要为铁闪锌矿、磁黄铁矿、锡石、磁铁矿、黄铜矿、黄铁矿、毒砂、白钨矿和辉钼矿等,脉石矿物主要为石英、绿泥石、阳起石、透闪石、透辉石、绿帘石、绢云母、斜长石等。矿石中变晶结

构、交代结构(图 3d—i)和固溶体出溶结构(图 3j)广泛发育,偶见交代残留胶状结构。矿石构造主要为纹层状—条带状构造、块状构造、片状—片麻状构造、斑点状—斑杂状构造、浸染状构造和脉状—网脉状构

造等。根据我们野外和室内研究的结果^[39],本矿床由早到晚可划分以下4个阶段:1)矽卡岩阶段(石榴石、透辉石→阳起石、绿帘石、绿泥石);2)氧化物阶段(磁铁矿、锡石、白钨矿);3)硫化物阶段(磁黄铁矿→黄铁矿→黄铜矿、辉钼矿→闪锌矿、黄铜矿、方铅矿);4)碳酸盐阶段(方铅矿、闪锌矿)。

2 样品及分析测试

本研究的闪锌矿样品采自都龙矿区曼家寨露天采场和金石坡矿段深部钻孔岩心不同位置的块状锌矿石(图2),其赋矿围岩为绿泥石阳起石矽卡岩。将所挑选的锌矿石样研碎至4060目,在双目镜下挑选闪锌矿单矿物样品至纯度大于95%者用于分析测试。ICP-MS测试前,闪锌矿溶样过程参见文献^[40],在溶好的样品中加入10 mg Fe^{3+} (20 mg/mL FeHNO_3 溶液)后,加入30% NaOH溶液中和至 Fe^{3+} 黄色沉淀刚好出现;然后再加入5 mL 30% NaOH溶液并加水到30 mL,摇匀、离心,将上层清液倒掉并加水到30 mL(重复3次);最后加入1 mL HNO_3 溶解,加去离子水至15 mL待测。微量和稀土元素在中国地质科学院国家地质实验测试中心采用DZ/T1223方法完成,分析仪器为Finnigan-MAT Element ICP-MS,该仪器对微量元素和稀土元素的检测下限为 $n \times 10^{-10}$ $n \times 10^{-9}$,分析过程中以GSR-5为标样,其稀土元素的分析精度优于5%,微量元素分析精度优于10%。

3 分析结果

3.1 微量元素组成特征

矿床中闪锌矿以棕黑色为主,课题组前期电子探针分析结果显示,Fe质量分数为 $(8.97\ 12.37) \times 10^{-2}$,多大于 10×10^{-2} ,平均为 10.81×10^{-2} ^[17],表明都龙矿床中闪锌矿多属于铁闪锌矿。对比笔者前期对中国南方不同类型铅锌矿床闪锌矿微量元素组成^[37-38],本矿床16个样品ICP-MS分析结果(表1和图4)可以看出本矿床闪锌矿微量元素组成具有以下特征。

1)富集In。其质量分数为 $(3.303\ 535.00) \times 10^{-6}$ (平均值为 426.08×10^{-6}),多数集中在 $(50.00\ 400.00) \times 10^{-6}$,与云南白牛厂($w(\text{In})$ 为 $(2.96234, 00) \times 10^{-6}$,均值为 63.00×10^{-6} , $n=24$)^[37]和受燕山晚期改造作用有关的喷流沉积铅锌矿床(如云南老厂和广东大宝山, $w(\text{In})$ 为 $(60.00485, 00) \times$

10^{-6} ,均值为 188.00×10^{-6} , $n=48$)^[37]较相似。除去异常高和异常低值样品外,In与Zn呈负相关关系,其相关系数为 -0.54 ($n=11$),表明其中In以类质同象形式赋存于闪锌矿中。

2)富集Mn。其质量分数变化相对较窄($(601.00\ 3\ 434.00) \times 10^{-6}$),大多集中在 $1\ 500.00 \times 10^{-6}$ 附近,平均为 $1\ 600.19 \times 10^{-6}$,与远源矽卡岩型铅锌矿床闪锌矿(如核桃坪和芦子园, $w(\text{Mn})$ 为 $(563.004\ 933.00) \times 10^{-6}$,均值为 $1\ 773 \times 10^{-6}$, $n=48$)^[37]相似,略低于云南白牛厂矿床($w(\text{Mn})$ 为 $(1\ 348.005\ 312.00) \times 10^{-6}$,均值为 $3\ 060.00 \times 10^{-6}$, $n=24$)^[37]和受燕山晚期改造作用有关的喷流沉积铅锌矿床(如云南老厂和广东大宝山, $w(\text{Mn})$ 为 $(563.003\ 214.00) \times 10^{-6}$)^[37]中的闪锌矿。除去两个异常高的样品,(Mn与Zn呈弱负相关关系($R=-0.47$, $n=14$)),暗示其中Mn以类质同象形式赋存于闪锌矿中。

3)富集Sn。但质量分数变化较大($(4.23\ 105.80) \times 10^{-6}$),均值为 34.12×10^{-6} ,低于白牛厂矿床中闪锌矿($(6.902\ 584.00) \times 10^{-6}$,均值为 942.00×10^{-6} , $n=24$)^[37],但远高于受燕山晚期改造作用有关的喷流沉积铅锌矿床(云南老厂和广东大宝山, $(1.2741, 30) \times 10^{-6}$,均值为 8.51×10^{-6} , $n=48$)^[37]、远源矽卡岩型矿床($(0.038, 24) \times 10^{-6}$,均值为 0.54×10^{-6} , $n=48$)^[37]和MVT型矿床($(0.07\ 26.20) \times 10^{-6}$,均值为 1.21×10^{-6} , $n=72$)^[37]。岩矿鉴定结果可以看出,闪锌矿常包裹交代细微的锡石(图3i),表明闪锌矿中Sn可能以显微包裹体形式存在。

4)富Co贫Ni。其中:Co质量分数最高可达 687.80×10^{-6} ($Zk_{13033-20}$),一般变化范围为 $(3.26\ 198.40) \times 10^{-6}$,均值为 84.00×10^{-6} ($n=15$),多大于 30.00×10^{-6} ;Ni明显亏损,质量分数仅为 $(1.77\ 34.18) \times 10^{-6}$,均值为 9.17×10^{-6} ;所对应的Co/Ni值 $(0.26103, 83)$,均值为 38.30 ,除两件样品小于1.00外,其余样品Co/Ni值均远远大于1.00。可见,该矿床闪锌矿富Co贫Ni特征与远源矽卡岩型铅锌矿床(如云南核桃坪与芦子园矿床, $w(\text{Co})$ 为 $(65.80451, 00) \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ni})$ 为 $(0.00\ 1.04) \times 10^{-6}$ 、 $\text{Co/Ni}=199.00\ 55\ 317.00$)^[37]相似。

5)Cd质量分数较低。其变化范围较小,为 $(1\ 054, 002\ 276, 00) \times 10^{-6}$,均值为 $1\ 625.94 \times 10^{-6}$,略低于远源矽卡岩型铅锌矿床(如云南核桃坪与芦

表 1 都龙矿床闪锌矿 ICP-MS 分析结果
Table 1 Trace elements in sphalerite by ICP-MS from Dulong Sn-Zn polymetallic ore deposit

样品编号	Mn	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	Cd	In	As	Pb	Ag	Sn	Sb	Te	Tl	Bi	Mo	W	Zn
DL ₁₂ -100	1 055.00	161.80	6.82	231.20	1.85	1.26	1 908.00	326.20	804.50	73.56	10.88	55.59	48.36	0.17	0.86	29.68	0.41	113.70	481 900.00
DL ₁₂ -531	1 154.00	40.79	14.47	1 050.00	4.49	1.35	1 553.00	296.70	2 265.00	58.52	9.52	11.83	6.64	0.29	1.46	115.80	0.21	6.98	397 600.00
DL ₁₂ -511	1 995.00	18.07	10.92	1 730.00	1.83	0.54	1 504.00	11.98	2 267.00	244.10	331.20	21.47	25.28	0.28	0.45	100.40	0.26	2.44	406 600.00
DL ₁₂ -505	1 612.00	165.80	9.88	832.40	2.07	0.87	1 753.00	1 193.00	530.80	237.90	16.38	15.61	7.36	0.19	0.25	41.14	0.12	0.60	447 700.00
ZK ₄₁₀₀₃₃ -20	835.00	687.80	34.18	19 310.00	0.97	0.22	1 191.00	101.30	288.60	61.05	94.29	25.61	7.05	0.24	2.97	35.59	0.29	0.28	510 400.00
DL ₁₂ -35	1 584.00	15.66	3.48	6 277.00	6.48	1.65	1 643.00	150.30	24 360.00	30.74	26.65	17.27	17.26	0.03	0.29	329.00	0.45	0.40	420 900.00
DL ₁₂ -2	1 178.00	27.48	1.77	2 785.00	1.19	0.61	2 276.00	3 535.00	311.70	11.77	93.79	14.50	7.03	0.09	0.05	11.09	0.35	0.12	432 200.00
DL ₁₂ -104	1 523.00	198.40	7.43	653.90	1.30	0.45	2 049.00	340.50	269.10	2 206.00	77.79	57.24	10.62	0.32	0.76	211.30	0.14	3.39	491 400.00
ZK ₅₁₀₀₂₁ -52	1 584.00	197.90	1.91	166.40	1.20	1.17	1 796.00	122.10	236.30	65.32	3.68	48.78	4.93	0.65	0.12	190.30	0.02	4.73	501 500.00
ZK ₁₀₁₀₁₇ -12	1 754.00	3.26	12.72	10 870.00	7.51	0.78	1 157.00	395.50	474.60	13.92	95.60	34.63	14.18	0.02	1.68	172.80	0.43	1.10	370 400.00
ZK ₁₀₁₀₃₃ -60	601.00	4.53	4.67	327.80	3.65	0.43	1 652.00	46.13	2 438.00	42.42	13.56	4.23	4.77	0.11	0.11	67.27	0.42	0.57	544 000.00
ZK ₅₁₀₀₂₁ -9	1 245.00	92.06	11.69	921.60	3.09	0.98	1 705.00	188.10	1 600.00	121.80	19.35	10.29	5.48	0.12	0.91	80.75	0.33	4.42	453 000.00
ZK ₅₁₀₀₂₁ -11	1 870.00	109.70	2.86	65.94	1.32	0.84	1 648.00	3.30	195.30	6 018.00	120.80	15.04	7.82	1.95	3.96	313.40	0.33	0.46	496 700.00
ZK ₆₁₀₀₃₁ -3	3 434.00	23.62	8.81	7 494.00	2.66	0.61	1 517.00	11.89	717.40	721.50	334.70	105.80	25.89	0.09	2.43	23.70	0.20	0.14	445 100.00
ZK ₅₁₀₀₂₁ -22	2 956.00	176.10	12.76	1 916.00	2.16	0.45	1 609.00	15.47	830.80	115.50	69.74	67.35	18.11	0.02	0.58	2.36	0.06	16.20	500 000.00
DL ₁₂ -534	1 223.00	30.77	2.34	125.40	0.70	0.19	1 054.00	79.86	134.70	74 250.00	121.80	40.75	23.01	0.04	13.60	1.06	0.47	17.63	425 400.00

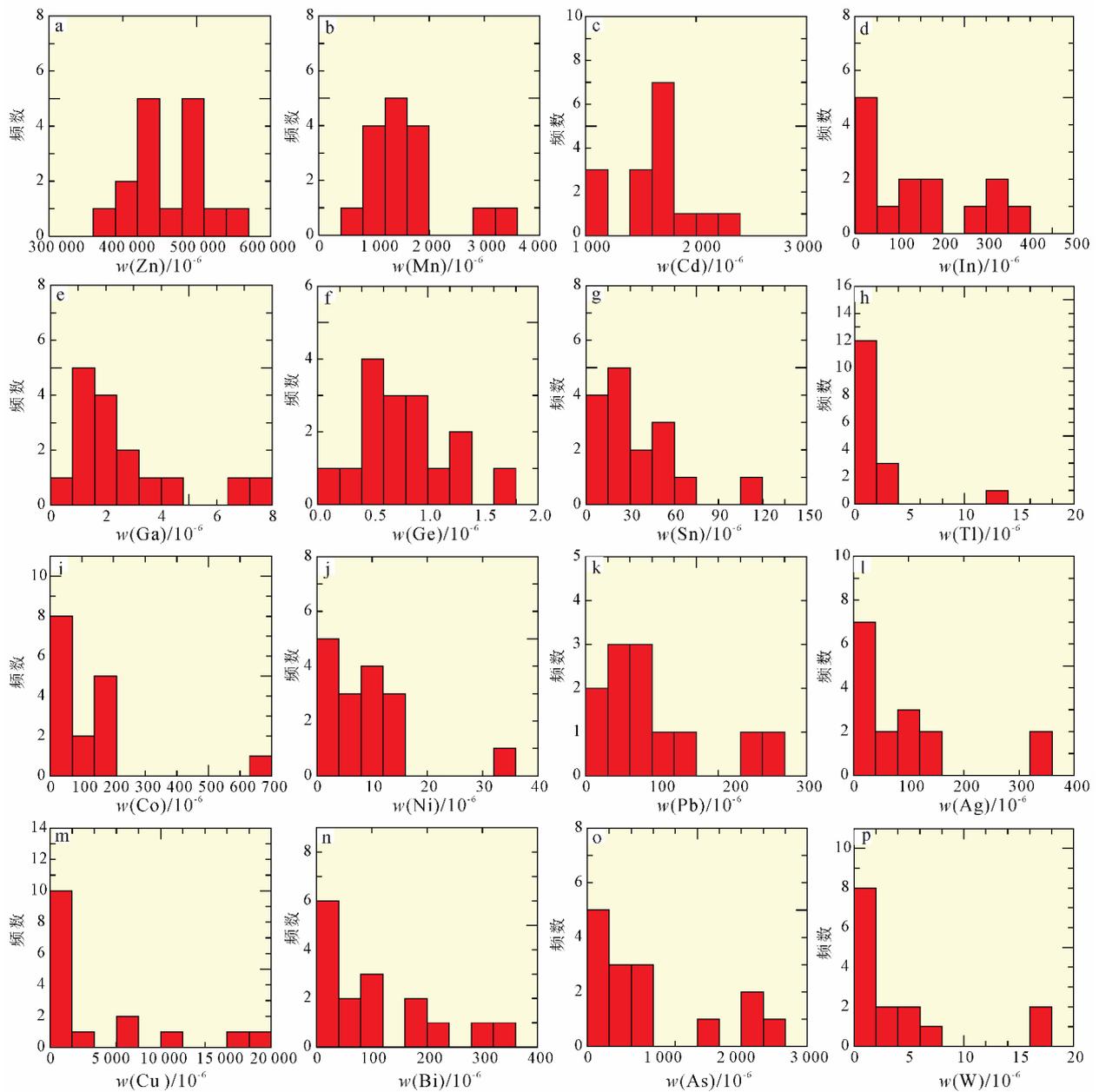


图 4 都龙超大型锡锌多金属矿床闪锌矿微量元素质量分数直方图

Fig.4 Histogram of trace elements for sphalerite in Dulong superlarge scale polymetallic deposit

子园矿床 $(1\ 517.006\ 558.00) \times 10^{-6}$, 均值 $3\ 240.00 \times 10^{-6}$, $n=48$)^[37], 明显低于 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(均值 $8\ 246 \times 10^{-6}$), 如云南会泽、勐兴和贵州牛角塘等矿床^[37], 也低于受燕山晚期改造作用有关的喷流沉积铅锌矿床中闪锌矿(均值 $6\ 506.00 \times 10^{-6}$, 如云南老厂和广东大宝山)^[37]。

6) 贫 Ga、Ge、Tl 和 Te。Ga 和 Ge 质量分数分别为 $(0.707.51) \times 10^{-6}$ 和 $(0.191.65) \times 10^{-6}$, 均值分别为 2.65×10^{-6} 和 0.77×10^{-6} 。其中: Tl 的质量分

数为 $(0.0513.60) \times 10^{-6}$, 均值为 1.90×10^{-6} ; 而 Te 质量分数为 $(0.021.95) \times 10^{-6}$, 均值为 0.29×10^{-6} 。

7) 富集 Cu、Ag、Pb 和 Bi。其质量分数变化非常大, 分别为 $(65.9419\ 310.00) \times 10^{-6}$ 、 $(3.68334.70) \times 10^{-6}$ 、 $(11.7774\ 250.00) \times 10^{-6}$ 和 $(1.06329.00) \times 10^{-6}$, 均值分别为 $4\ 422.29 \times 10^{-6}$ 、 89.98×10^{-6} 、 $5\ 267.01 \times 10^{-6}$ 和 107.85×10^{-6} , 表明这些元素可能以显微包裹体形式赋存于闪锌矿中, 如黄铜矿(图 3j)、方铅矿和碲铋矿等。其中: Te 与 Bi 呈正相关,

相关系数为 0.56; Cu 和 Ag 也呈正相关关系, 相关系数为 0.56。

3.2 稀土元素组成特征

由于硫化物并非是稀土元素很好的宿主, 其稀土元素含量一般较低, 16 个样品中有 6 个样品数据低于检测线, 因此, 仅保留 10 个可信数据(表 2)。分析结果表明, 本矿床闪锌矿中稀土元素总量相对较低, 变化范围较大, 其 ΣREE 质量分数为 $(3.1384.99) \times 10^{-6}$, 均值为 34.43×10^{-6} , 多低于矿区深部隐伏花岗岩 ($w(\Sigma\text{REE}) = (48.80118.00) \times 10^{-6}$, 均值为 86.80×10^{-6} , $n = 26$, 课题组数据, 尚未发表)。该类矿物反映轻重稀土元素分馏程度的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值较高 (2.6535.33, 均值为 14.16), 这与 LREE/HREE 值 (3.6715.54, 均值 9.12) 较高是一致的。其 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 和 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值分别为 0.814.57 (均值 2.10) 和 2.335.16 (均值 4.19)。此外, 该类矿物具明显 Eu 负异常, δEu 值为 0.45 0.74, 平均 0.57, 而 Ce 异常不明显, δCe 为 0.97 1.04, 平均 1.00。可见, 本矿床闪锌矿稀土元素特征值均接近矿区深部隐伏花岗岩和白钨矿(表 2)。整体而言, 除 $\text{Zk}_{31021-9}$ 和 DL_{12-531} 两个样品的稀土配分曲线倾斜程度较缓外, 其余闪锌矿样品稀土配分模式均为中等向右倾斜曲线, 与矿区隐伏花岗岩基本一致(图 5)。值得一提的是, 我们的研究表明都龙矿床白钨矿形成于早期氧化物阶段, 与隐伏花岗岩的侵入活动密切相关, 白钨矿 Eu 正异常可能是继承了隐伏岩体中长石类矿物的 Eu 正异常所致, 本矿床闪锌矿稀土配分曲线及特征参数与白钨矿具有较多相似之处(表 2 和图 5), 暗示它们可能为同一成矿作用不同成矿阶段的产物, 具有相同的物源。

4 讨论

4.1 成矿物质来源

关于老君山花岗岩中富含 W、Sn、Pb、Zn、In 等成矿元素和 B、F 等挥发分已是不争的事实^[8], 其成矿元素远高于世界花岗岩, 如 Sn 的质量分数 $(24.60 \times 10^{-6} \sim 57.00 \times 10^{-6})$ 较世界花岗岩平均丰度 (3×10^{-6}) 高 $nm \times 10$ 倍, 明显高于我国华南同期含锡花岗岩(均值 9.94×10^{-6}); Zn 的质量分数为 $(150206) \times 10^{-6}$, 最高可达 563×10^{-6} ^[8], 明显高于世界花岗岩平均丰度 (60×10^{-6}) ; 此外, 老君山花岗岩中 In

质量分数较高, 为 $(0.120.34) \times 10^{-6}$ (均值 0.21×10^{-6})^①。尽管这些成矿元素在老君山花岗岩中丰度值很高, 但如不析出, 其是无法成矿的。而成矿元素析出的条件之一就是岩浆在冷却过程中发生了充分结晶分异作用, 我们对都龙矿区金石坡矿段钻孔深部燕山晚期隐伏花岗岩(第一期老君山花岗岩)中成矿元素的分析结果(课题组数据, 尚未发表)表明, 其中 $w(\text{W})$ 主要为 $(4.0041.00) \times 10^{-6}$ (均值为 11.00×10^{-6} , $n = 25$), 而 $w(\text{Sn})$ 为 $(15.00 \sim 59.00) \times 10^{-6}$ (均值为 28.00×10^{-6} , $n = 26$), 其含量相对于老君山第一期花岗岩明显亏损, 表明其中成矿物质已大量析出。可见, 老君山花岗岩是形成都龙如此大规模矿床的重要物源, 以下地球化学研究结果也同样支持这一认识。

Y 和 Ho 具有相同的价态和离子半径, 两者常常具有相同的地球化学性质, 在许多地质过程中, Y/Ho 值并不发生改变^[42], 因此, 可以利用 Y/Ho 值对成矿流体来源进行研究^[43-45]。我们的研究表明, 都龙矿床中闪锌矿 Y/Ho 值为 19.8138.27 (均值为 27.12, $n = 10$), 与矿区隐伏花岗岩较接近 (31.86 37.14, 均值为 34.03, $n = 26$)。值得注意的是, 我们的研究(课题组数据, 尚未发表)表明, 都龙矿区深部 W 矿化主要产于燕山晚期隐伏花岗岩(第一期老君山花岗岩)外接触带 100 m 范围内, 其成矿作用与该岩体密切相关, 成矿物质来源应以花岗岩为主。其中, 白钨矿以富集 Sn、Mo、Pb、Zn、Cu 为特征, Sr 和 Ba 也相对富集, 这些元素组合富集特征与隐伏花岗岩基本一致, 且白钨矿的 Y/Ho 平均值为 30.74 ($n = 10$), 也与闪锌矿非常接近, 暗示矿区 Zn 矿化与 W 矿化一致, 均与隐伏花岗岩关系密切, 矿区深部隐伏花岗岩(第二期老君山花岗岩)可能是两者的主要物质来源。

稀土元素研究结果表明, 矿区闪锌矿和白钨矿稀土配分模式为中等向右倾斜曲线, 与矿区隐伏花岗岩(第一期老君山花岗岩)的稀土元素组成特征较为相似(图 5), 暗示矿区成矿物质主要来自该隐伏岩体, 其中白钨矿 Eu 正异常明显, 这可能是继承了花岗岩中长石类矿物的 Eu 正异常特征所致。此外, 在 La-Ce-Y 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N - (\text{La}/\text{Sm})_N - (\text{La}/\text{Yb})_N$ 三角图解(图 6a、b)中, 本矿床闪锌矿和白钨矿大多投影于矿区燕山晚期隐伏花岗岩区域, 表明都龙矿区

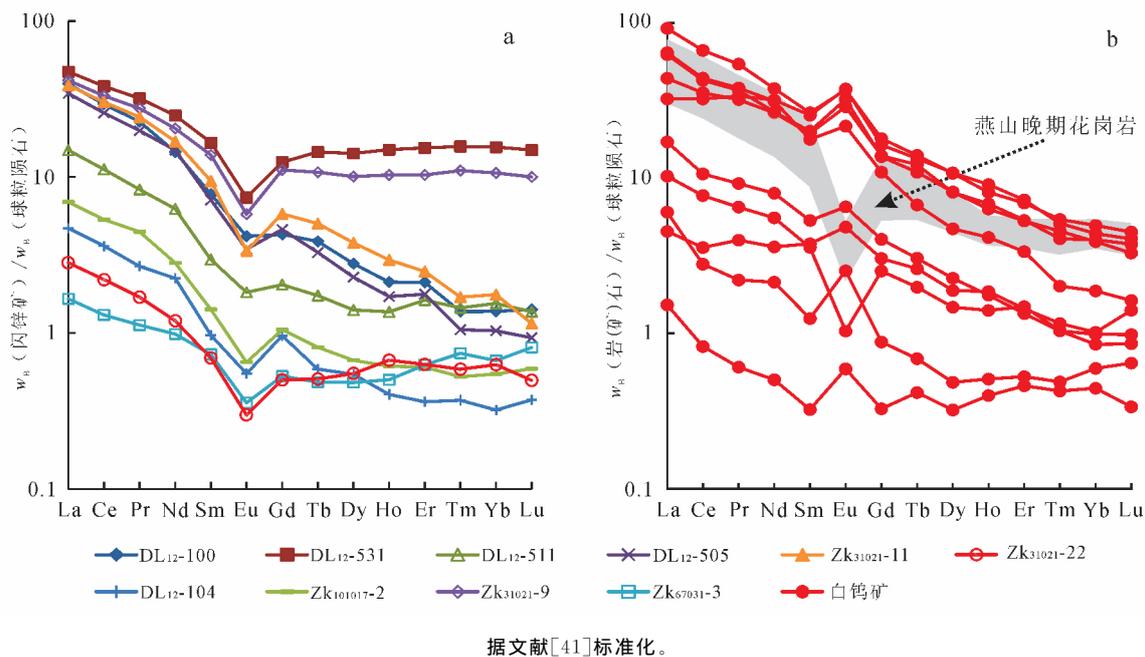
① 云南省有色地质三一七队. 云南省马关县老君山锡锌多金属成矿区控矿条件、成矿规律与勘查靶区优选(1/5 万地质图修编、矿点检查课题). 曲靖: 云南省有色地质三一七队, 2008.

表 2 闪锌矿、白钨矿和燕山晚期花岗岩稀土元素组成对比表

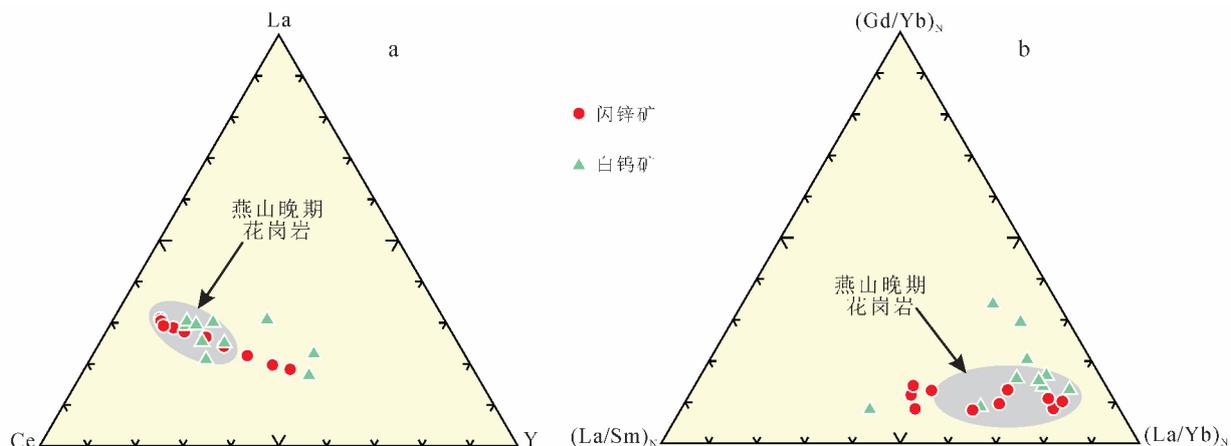
Table2 Comparison of REE for sphalerite, scheelite, and granite from Dulong ore area

样品号	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	(La/Yb) _N	δEu	δCe	Y/Ho
DL ₁₂ -100	2.94	9.38	17.93	2.15	6.75	1.19	0.24	0.88	0.14	0.71	0.12	0.35	0.04	0.23	0.04	40.15	37.64	2.51	15.00	5.09	3.12	28.75	0.72	0.98	24.53
DL ₁₂ -531	28.84	14.66	30.82	3.89	14.85	3.24	0.54	3.22	0.68	4.56	1.07	3.22	0.51	3.25	0.48	84.99	68.00	16.99	4.00	2.92	0.82	3.24	0.51	1.00	26.85
DL ₁₂ -511	3.75	4.6	9.04	1.01	3.75	0.58	0.13	0.53	0.08	0.45	0.10	0.34	0.05	0.32	0.04	21.02	19.11	1.92	9.97	5.16	1.35	10.22	0.74	1.03	38.27
DL ₁₂ -505	3.54	10.64	20.8	2.42	8.92	1.39	0.25	1.19	0.16	0.74	0.12	0.37	0.03	0.22	0.03	47.28	44.42	2.86	15.54	4.94	4.57	35.33	0.60	1.01	28.80
DL ₁₂ -104	0.69	1.45	2.92	0.33	1.35	0.19	0.04	0.25	0.03	0.18	0.03	0.08	0.01	0.07	0.01	6.92	6.27	0.65	9.69	4.97	3.07	15.57	0.57	1.04	23.69
Zk ₁₀₁₀₁₇ -12	1.26	2.14	4.31	0.54	1.69	0.28	0.05	0.27	0.04	0.22	0.04	0.13	0.02	0.11	0.02	9.78	9.04	0.75	10.64	5.01	1.97	13.49	0.53	0.98	28.73
Zk ₃₁₀₂₁ -9	19.02	12.9	26.74	3.36	12.27	2.70	0.42	2.87	0.51	3.24	0.74	2.16	0.36	2.22	0.32	70.80	58.39	12.41	4.70	3.09	1.07	4.17	0.47	1.00	25.74
Zk ₆₇₀₃₁ -3	1.19	0.51	1.05	0.14	0.59	0.14	0.03	0.14	0.02	0.16	0.04	0.13	0.02	0.14	0.03	3.13	2.46	0.67	3.67	2.33	0.81	2.65	0.57	0.97	32.92
Zk ₃₁₀₂₁ -11	4.62	11.98	24.38	2.95	10.15	1.84	0.25	1.50	0.24	1.22	0.21	0.52	0.06	0.37	0.04	55.70	51.55	4.15	12.42	4.21	3.38	23.35	0.45	1.00	21.91
Zk ₃₁₀₂₁ -22	0.95	0.87	1.78	0.21	0.72	0.14	0.02	0.13	0.02	0.18	0.05	0.13	0.02	0.13	0.02	4.41	3.73	0.68	5.51	4.17	0.82	4.78	0.51	1.02	19.81
Mean	7.51	10.41	20.01	2.67	10.48	2.42	1.28	2.18	0.32	1.59	0.29	0.71	0.08	0.49	0.07	52.99	47.26	5.73	7.61	3.13	3.34	14.36	1.62	0.91	30.74
Min	0.99	0.48	0.67	0.08	0.31	0.06	0.04	0.09	0.02	0.11	0.03	0.10	0.01	0.09	0.01	2.10	1.64	0.46	3.57	1.23	0.76	3.66	0.35	0.78	17.77
Max	15.59	28.63	53.84	6.64	22.76	5.17	2.77	4.68	0.67	3.51	0.66	1.53	0.18	1.05	0.15	132.03	119.77	12.25	13.53	4.95	5.94	36.12	2.41	1.00	53.54
标准差	5.19	9.69	18.31	2.36	8.80	2.04	1.16	1.79	0.26	1.36	0.24	0.56	0.07	0.38	0.05	46.03	41.71	4.68	2.95	1.26	1.50	9.65	0.53	0.07	9.54
Mean	12.74	17.01	37.31	4.23	16.04	3.54	0.29	2.90	0.46	2.31	0.38	1.03	0.15	0.98	0.13	86.76	78.41	8.34	9.37	3.17	2.48	12.58	0.28	1.08	34.03
Min	9.80	9.70	20.60	2.29	8.70	1.80	0.17	1.46	0.27	1.52	0.28	0.79	0.11	0.80	0.11	48.81	43.28	5.53	7.31	2.64	1.03	6.07	0.20	1.01	31.86
Max	15.00	24.90	52.10	5.94	22.60	4.91	0.39	3.67	0.58	2.77	0.43	1.17	0.18	1.19	0.17	118.19	108.84	9.87	14.70	4.78	3.19	20.53	0.41	1.10	37.14
标准差	1.62	4.02	8.85	1.03	3.97	0.93	0.06	0.76	0.11	0.42	0.05	0.12	0.02	0.11	0.02	19.71	18.63	1.43	1.67	0.50	0.70	3.33	0.06	0.02	1.38

注: 白钨矿和燕山晚期花岗岩数据来源于本课题组研究成果(尚未发表)。稀土元素质量分数单位为 10⁻⁶。



据文献[41]标准化。
 图 5 都龙矿区闪锌矿、白钨矿和燕山晚期隐伏花岗岩稀土配分模式对比图
 Fig.5 REE model diagram of sphalerite, scheelite, and Later Yanshanian concealed granite



白钨矿和燕山晚期花岗岩为本课题组数据(尚未发表)。
 图 6 La-Ce-Y(a)和 (Gd/Yb)_N-(La/Sm)_N-(La/Yb)_N(b)三角图解
 Fig.6 The triangular chart of La-Ce-Y (a) and (Gd/Yb)_N-(La/Sm)_N-(La/Yb)_N (b)

Zn 和 W 矿化与该岩体关系密切。

4.2 成矿物理化学环境

成矿温度:闪锌矿中微量元素有规律的变化是成矿温度由高到低的客观反映,已有的研究表明,高温条件下形成闪锌矿富集 Fe、Mn、In、Se、Te 等元素,并以较高 In/Ga 值为特征,而低温条件下形成闪锌矿则相对富集 Cd、Ga、Ge 等元素,以较低 In/Ge 值为特征^[25,46-47]。本矿床中的闪锌矿 Fe 质量分数多大于 10.00×10^{-2} ^[17],Cd、Ga 和 Ge 质量分数极

低,而其中 In 质量分数较高,远高于中温闪锌矿,具高温闪锌矿特征。由表 1 计算结果可知,矿床中闪锌矿 In/Ga(2.512 960.64, 平均 283.32, $n = 16$)和 In/Ge(3.945 757.33, 平均 645.47, $n = 16$)值非常高,与高温热液矿床较相似,如芙蓉锡矿田狗头岭矿区产出的闪锌矿(In/Ga 值为 149.80792.70, In/Ge 值为 2 091.00 16 923.00^[47])。此外,矿床中闪锌矿 Zn/Cd 值为 189.89428.55(平均为 290.77, $n = 16$),与中温条件下形成闪锌矿 Zn/Cd 值($100 < Zn/Cd$

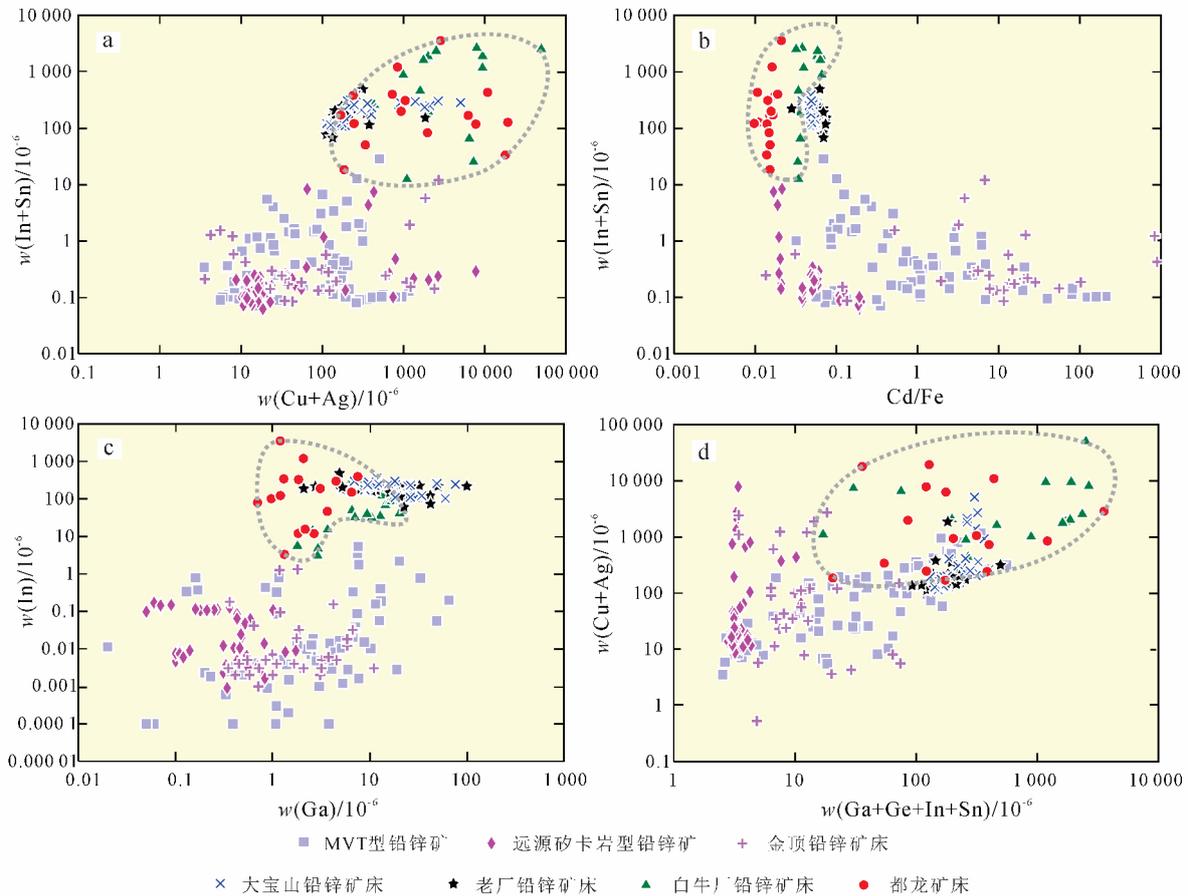
<500^[25])相似。综上所述,本矿床成矿温度应以中温—高温为主,这与我们对矿区石英、萤石和白云石中包裹体测温结果(200362 °C^[39])一致。

氧化还原环境:尽管 Eu 在稀土元素中是较活跃的元素,但从表 2 和图 5 可以看出,闪锌矿中 Eu 变化范围((0.020,54)×10⁻⁶,均值为 0.20×10⁻⁶)相对较小,Sm((0.143,24)×10⁻⁶,均值为 1.17×10⁻⁶)和 Gd((0.133,22)×10⁻⁶,均值为 1.10×10⁻⁶)也同样具有相对较小的变化范围。统计结果表明,其 Eu 和 Sm+Gd 具有很好的正相关关系(R=0.98,n=10)。可见,闪锌矿中 Eu 的变化和 Sm、Nd 是同步的,暗示都龙矿床在闪锌矿形成阶段,成矿流体中 Eu 是以 Eu²⁺ 形式存在^[48],且热液体系中 Eu²⁺ 的浓度较高,其成矿流体处于中—高温和还原性较强的环境,这与矽卡岩型矿床硫化物阶段^[49]是

一致的。

4.3 矿床成因类型

如前所述,都龙矿床成因认识上还存在较大分歧。本研究结果表明:矿床中闪锌矿以富集 Fe、Mn、In、Co、Sn 和贫 Cd、Ga、Ge、Ni 等元素为特征,与云南白牛厂矿床^[37]一致,不同于喷流沉积型铅锌矿床(如云南老厂和广东大宝山^[37]);此外,其富 Mn、富 Co、贫 Ni 和贫 Cd 特征与远源矽卡岩型矿床中闪锌矿类似(如云南核桃坪与芦子园^[37]),且富集 In 和 Sn,这可能与隐伏中酸性岩体的距离有关所致。在 w(In+Sn)-w(Cu+Ag)、w(In+Sn)-Cd/Fe、w(In)-w(Ga)和 w(Cu+Ag)-w(Ga+Ge+In+Sn)关系图中,本矿床闪锌矿投影点多落入白牛厂矿床投影点区域(图 7),而在 Ag-Ga+Ge-Se+



LA-ICPMS 分析结果,其余铅锌矿床闪锌矿数据源自文献^[37]。

图 7 都龙及国内其他铅锌矿床闪锌矿 w(In+Sn)-w(Cu+Ag)、w(In+Sn)-Cd/Fe、w(In)-w(Ga) 和 w(Cu+Ag)-w(Ga+Ge+In+Sn)关系图

Fig.7 Binary plots of w(In+Sn) vs. w(Cu+Ag), w(In+Sn) vs. Cd/Fe, w(In) vs. w(Ga) and w(Cu+Ag) vs. w(Ga+Ge+In+Sn) in sphalerite from Dulong and other Pb-Zn deposits in China

Te+In 三角图解(图 8)中,都龙和白牛厂矿床闪锌矿投影点具有相似的分布范围,而明显有别于受燕山晚期改造的喷流沉积型铅锌矿床(如云南澜沧老厂^[38])和 MVT 型矿床。此外,新的研究资料表明,白牛厂锡锌多金属矿床成矿时代(88.4-87.4 Ma^[51])与薄竹山花岗岩形成时代(87.8386-51 Ma^[52])基本一致,其成矿作用与深部燕山晚期薄竹山隐伏花岗岩有关^[51]。因此,结合本矿床闪锌矿稀土元素组成特征和成矿物质来源认识,我们有理由认为,都龙锡锌多金属矿床与白牛厂矿床一样,均属于与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型矿床。由于都龙矿床 Sn-Zn 主矿体产于层状绿泥石阳起石矽卡岩中,长期以来,一些学者把它作为热水沉积主要证据之一^[22-23],但近期地质勘探结果表明,构造(断层、层间滑脱面、褶皱等)是本矿床主要控矿因素,且矿区深部存在燕山晚期隐伏花岗岩,其凸起部位 Sn、Zn、W、Cu、Mo 等矿化较好^[11],在隐伏岩体顶部 0100 m 外接触带内,尽管 W、Sn、Cu、Mo 矿化程度存在一定差异,但矿化普遍,且在典型的层状 Sn-Zn 主矿体中,也存在局部 W 矿化(如 Zk55033 钻孔,图 3h)。从矿区深部(靠近隐伏岩体)至地表浅部,矿化类型和矽卡岩类型均呈有规律变化,在靠近隐伏岩体附近,成矿元素以 W、Fe(磁铁矿)、Cu、Mo 和 Sn 等高温元素组合为主,围岩蚀变为石榴石化和透辉石化等“无水矽卡岩”;离岩体较远地层,成矿流体温度相对较低,成矿元素则以 Sn-Zn 为主,围岩蚀变为绿泥石、阳起石、透闪石等“含水矽卡岩”组合,石榴石明显减少,其颜色也相对较浅;远离岩体地

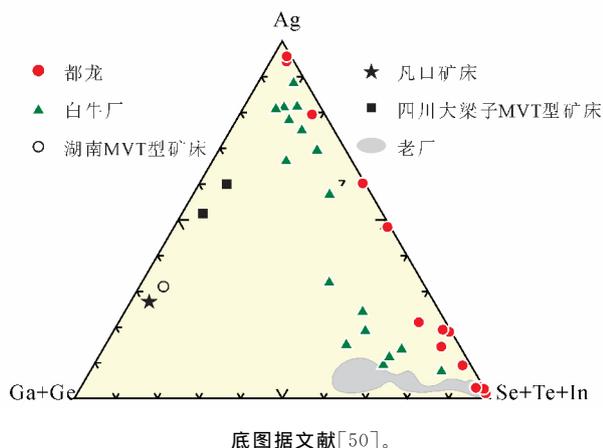


图 8 闪锌矿 Ga+Ge-Se+Te+In-Ag 三角图解

Fig.8 Triangular diagram of Ga+Ge-Se+Te+In-Ag for sphalerite

层,成矿流体温度相对最低,形成了以辣子寨为代表的未发现碳酸盐岩地层中脉状 Pb-Zn 矿床^[12]。可见,都龙矿区成矿元素和矽卡岩类型的垂向分带特征与典型矽卡岩型矿床较类似,如秘鲁的 Antamina Cu-Zn 等矿床^[49],与喷流沉积型矿床^[53]差异明显。因此,该矿床的形成属于与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型多金属矿床,其中层状矽卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果,矿化类型和围岩蚀变的分带与隐伏岩体距离有关。

5 结论

云南马关都龙 Sn-Zn 多金属矿床是位于滇东南老君山锡锌钨多金属成矿区南部,是我国三大锡石硫化物矿床之一。本研究通过 ICP-MS 对都龙矿床中闪锌矿微量元素及稀土元素组成进行对比研究,结合近期矿山开采和地质勘探所揭露的一些新地质现象和矿床地质特征,获得以下认识:

1) 矿床中闪锌矿以富集 Fe、Mn、In、Co、Sn 和贫 Cd、Ga、Ge、Ni 等元素为特征,与白牛厂矿床(与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型矿床)中闪锌矿非常相似,和远源矽卡岩型铅锌矿床(核桃坪和芦子园)中闪锌矿存在一定差异,明显有别于喷流沉积型铅锌矿床(云南澜沧老厂和广东大宝山)中闪锌矿微量元素组成。

2) 闪锌矿稀土元素组成特征与矿区隐伏花岗岩基本一致,其稀土配分模式多为轻稀土元素富集中等向右倾斜曲线,以 LREE/HREE 值高、Eu 负异常明显和 Ce 异常不明显为特征。

3) 云南马关都龙 Sn-Zn 多金属矿床属于与燕山晚期花岗岩有关的矽卡岩型多金属矿床,其成矿物质来源以矿区深部燕山晚期隐伏花岗岩为主,层状矽卡岩的形成应为成矿流体顺层交代的结果,矿化类型和围岩蚀变的分带与隐伏岩体距离有关。

致谢:华联地质勘探公司缪应理总工、苏航总工和都龙锌镉公司李庭俊工程师等地质科研人员对本研究的野外工作给予了协助和支持,在此深表谢意。

参考文献 (References):

- [1] 周祖贵. 都龙矿区资源总价值[J]. 云南冶金, 2002, 31(5): 62-64.
Zhou Zugui. Total Value of Resource in Dulong Mine Area[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(5): 62-64.
- [2] 张世涛, 冯明刚, 吕伟. 滇东南温河变质核杂岩解析

- [J]. 中国区域地质, 1998, 17(4): 390-397.
Zhang Shitao, Feng Minggang, Lü Wei. Analysis the Nanwenhe Metamorphic Core Complex in Southeastern Yunnan[J]. Regional Geology of China, 1998, 17(4): 390-397.
- [3] 颜丹平, 周美夫, 王焰. 都龙—Song Chay 变质穹隆体变形与构造年代: 南海盆地北缘早期扩张作用始于华南地块张裂的证据[J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2005, 30(4): 402-412.
Yan Danping, Zhou Meifu, Wang Yan. Structural Styles and Chronological Evidences from Dulong-Song Chay Tectonic Dome: Earlier Spreading of South China Sea Basin due to Late Mesozoic to Early Cenozoic Extension of South China Block[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2005, 30(4): 402-412.
- [4] 刘玉平, 叶霖, 李朝阳, 等. 滇东南发现新元古代岩浆岩: SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和岩石地球化学证据[J]. 岩石学报, 2006, 22(4): 916-926.
Liu Yuping, Ye Lin, Li Chaoyang, et al. Discovery of the Neoproterozoic Magmatics in Southeastern Yunnan: Evidence from SHRIMP Zircon U-Pb Dating and Litho-Geochemistry[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(4): 916-926.
- [5] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年、地球化学特征及成因探讨[J]. 岩石学报, 2010, 26(3): 845-857.
Feng Jiarui, Mao Jingwen, Pei Rongfu, et al. SHRIMP Zircon U-Pb Dating and Geochemical Characteristics of Laojunshan Granite Intrusion from the Wazha Tungsten Deposit, Yunnan Province and Their Implications for Petrogenesis [J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(3): 845-857.
- [6] 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 等. 滇东南老君山地区印支期成矿事件初探: 以新寨锡矿床和南秧田钨矿床为例[J]. 矿床地质, 2011, 30(1): 57-73.
Feng Jiarui, Mao Jingwen, Pei Rongfu, et al. A Tentative Discussion on Indosinian Ore-Forming Events in Laojunshan Area of Southeastern Yunnan: A Case Study of Xinzhai Tin Deposit and Nanyangtian Tungsten Deposit[J]. Mineral Deposits, 2011, 30(1): 57-73.
- [7] 张斌辉, 丁俊, 任光明, 等. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 地质学报, 2012, 86(4): 587-601.
Zhang Binhui, Ding Jun, Ren Guangming, et al. Geochronology and Geochemical Characteristics of the Laojunshan Granites in Maguan County, Yunnan Province, and Its Geological Implications [J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(4): 587-601.
- [8] 宋焕斌. 云南东南部都龙锡石-硫化物型矿床的成矿特征[J]. 矿床地质, 1989, 8(4): 29-38.
Song Huanbin. Ore-Forming Characteristics of the Dulong Cassiterite-Sulfide Type Ore Deposit in Southeastern Yunnan[J]. Mineral Deposits, 1989, 8(4): 29-38.
- [9] 范承钧. 云南锡矿带之划分及其区域成矿地质特点[J]. 云南地质, 1988, 7(1): 1-12.
Fan Chengjun. The Division and Their Regional Metallogenic Characteristics of Yunnan Tin Ore Deposit[J]. Yunnan Geology, 1988, 7(1): 1-12.
- [10] 秦德先, 刘春学. 矿产资源经济学[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
Qin Dexian, Liu Chunxue. Mineral Resource Economics[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [11] 缪应理, 张世奎, 韦文彪, 等. 云南都龙锡多金属矿床金石坡矿段钨铜钼矿化特征及地质意义[J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 510-514.
Miao Yingli, Zhang Shikui, Wei Wenbiao, et al. Geological Features and Its Significances of W-Cu-Mo Mineralization in the Jinshipo Ore Block, Dulong Sn Poly-Metals Deposit, Yunnan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(4): 510-514.
- [12] 张世奎, 缪应理, 郭跃进. 云南马关都龙辣子寨碳酸盐岩型铅锌矿体的发现及其地质意义[J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 456-461.
Zhang Shikui, Miao Yingli, Guo Yuejin. Discovery and Its Geological Significance of Carbonate-Hosted Pb-Zn Ore-Bodies in the Lazizhai Ore Block, Dulong Sn Poly-Metals Deposit, Yunnan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(4): 456-461.
- [13] 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平. 老君山锡锌多金属成矿区变质成因矽卡岩的地质地球化学特征[J]. 矿物学报, 1999, 19(1): 48-55.
Zeng Zhigang, Li Chaoyang, Liu Yuping. Geology and Geochemistry of Metamorphogenic Skarn from Laojunshan Metallogenic Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1999, 19(1): 48-55.
- [14] 刘玉平, 李朝阳, 刘家军. 都龙矿床含矿层状矽卡岩成因的地质地球化学证据[J]. 矿物学报, 2000, 20(4): 378-384.
Liu Yuping, Li Chaoyang, Liu Jiajun. Characteristics and Genesis of Stratiform Skarn from Dulong Tin-Zinc Polymetallic Deposit, Yunnan [J]. Acta

- Mineralogica Sinica, 2000, 20(4): 378-384.
- [15] 廖震,刘玉平,李朝阳,等.都龙锡锌矿床绿泥石特征及其成矿意义[J].矿床地质,2010,29(1):169-176.
Liao Zhen, Liu Yuping, Li Chaoyang, et al. Characteristics of Chlorites from Dulong Sn-Zn Deposit and Their Metallogenic Implications [J]. Mineral Deposits, 2010, 29(1): 169-176.
- [16] 刘玉平,李正祥,李惠民,等.都龙锡锌矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学:滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩成矿事件[J].岩石学报,2007,23(5):967-976.
Liu Yuping, Li Zhengxiang, Li Huimin, et al. U-Pb Geochronology and Zircon from the Dulong Sn-Zn Deposit: Evidence for Cretaceous Large-Scale Granitic Magmatism Events in Southeastern Yunnan Province, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(5): 967-976.
- [17] 廖震.滇东南都龙锡锌多金属矿床矿物学及年代学[D].贵阳:中国科学院地球化学研究所,2008.
Liao Zhen. Mineralogy and Geochronology of the Dulong Tin-Zinc Polymetallic Deposit, Southeastern Yunnan Province, China[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008.
- [18] 王小娟,刘玉平,缪应理,等.都龙锡锌多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义[J].岩石学报,2014,30(3):867-876.
Wang Xiaojuan, Liu Yuping, Miao Yingli, et al. In-Situ LA-MC-ICP-MS Cassiterite U-Pb Dating of Dulong Sn-Zn Polymetallic Deposit and Its Significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(3): 867-876.
- [19] 宋焕斌,金世昌.滇东南都龙锡矿床的控矿因素及区域找矿方向[J].云南地质,1987,6(4):298-303.
Song Huanbin, Jin Shichang. The Ore Control Factors and the Direction of Regional Prospecting of the Dulong Tin Ore Deposit in Southeastern Yunnan [J]. Yunnan Geology, 1987, 6(4): 298-303.
- [20] 李文尧.云南麻栗坡新寨锡矿物化探异常特征[J].云南地质,2002,21(1):72-82.
Li Wenyao. Geophysical and Geochemical Characteristics of Xinzhai Tin Ore Deposit of Malipo, Yunnan [J]. Yunnan Geology, 2002, 21(1): 72-82.
- [21] 张春红,黎应书,王金良,等.云南马关都龙锡锌多金属矿床成矿控制条件[J].有色金属,2008,60(4):140-143.
Zhang Chunhong, Li Yingshu, Wang Jinliang, et al. Ore-Body Controlling Factors of Dulong Tin-Zinc Polymetallic Ore Deposit at Maguan of Yunnan in China[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(4): 140-143.
- [22] 周建平,徐克勤,华仁民.滇东南锡多金属矿床成因商榷[J].云南地质,1997,16(4):309-349.
Zhou Jianping, Xu Keqin, Hua Renmin. A Discussion on Genesis of the Tin Polymetallic Sulfide Deposits of Southeastern Yunnan[J]. Yunnan Geology, 1997, 16(4): 309-349.
- [23] 周建平,徐克勤,华仁民.滇东南喷流沉积硫化物块状硫化物特征与矿床成因[J].矿物学报,1998,18(2):158-168.
Zhou Jianping, Xu Keqin, Hua Renmin. Characteristics and Genesis of Exhalative Sedimentary Massive Sulfides in Southeastern Yunnan Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 1998, 18(2): 158-168.
- [24] 刘玉平.一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床:都龙超大型锡锌多金属矿床[J].矿物岩石地球化学通报,1998,17(1):22-24.
Liu Yuping. Geochemistry of Dulong Superlarge Tin-Zinc-Polymetallic Deposit, Yunnan [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1998, 17(1): 22-24.
- [25] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等.元素地球化学[M].北京:地质出版社,1984.
Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Element Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984.
- [26] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等.分散元素地球化学及成矿机制[M].北京:地质出版社,2003:1-424.
Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, et al. Geochemistry and Mineralization Mechanism of Dispersed Elements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 1-424.
- [27] Zhang Qian. Trace Elements in Galena and Sphalerite and Their Geochemical Significance in Distinguishing the Genetic Types of Pb-Zn Ore Deposits[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1987, 6: 177-190.
- [28] Beaudoin G. Acicular Sphalerite Enriched in Ag, Sb, and Cu Embedded Within Colour Banded Sphalerite from the Kokanee Range, BC [J]. Canadian Mineralogist, 2000, 38: 1387-1398.
- [29] Di Benedetto F, Bernardini G P, Costagliola P, et al. Compositional Zoning in Sphalerite Crystals [J]. American Mineralogist, 2005, 90:1384-1392.
- [30] Ishihara S, Hoshino K, Murakami H, et al. Resource Evaluation and some Genetic Aspects of Indium in the Japanese Ore Deposits [J]. Resource Geology,

- 2006, 56 :347-364.
- [31] Martín J D, Gil A S I. An Integrated Thermodynamic Mixing Model for Sphalerite Geobarometry from 300 to 850 °C and Up to 1 GPa[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 995-1006.
- [32] Gottesmann W, Kampe A. Zn/Cd Ratios in Calc-silicate-Hosted Sphalerite Ores at Tumurtijn-Ovoo, Mongolia[J]. *Chemie der Erde*, 2007, 67:323-328.
- [33] Ishihara S, Endo Y. Indium and Other Trace Elements in Volcanogenic Massive Sulphide Ores from the Kuroko, Besshi and Other Types in Japan[J]. *Bulletin, Geological Survey of Japan*, 2007, 58: 7-22.
- [34] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and Minor Elements in Sphalerite: A LA-ICP-MS Study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 4761-4791.
- [35] Cook N J, Ciobanu C L, Williams T. The Mineralogy and Mineral Chemistry of Indium in Sulphide Deposits and Implications for Mineral Processing[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(3/4): 226-228.
- [36] Cook N J, Sundblad K, Valkama M, et al. Indium Mineralisation in A-Type Granites in Southeastern Finland: Insights into Mineralogy and Partitioning Between Coexisting Minerals[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284:62-73.
- [37] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and Minor Elements in Sphalerite from Base Metal Deposits in South China: A LA-ICPMS Study[J]. *Ore Geology Review*, 2011, 39:188-217.
- [38] 叶霖,高伟,杨玉龙,等. 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*, 2012, 28(5): 1362-1372.
- Ye Lin, Gao Wei, Yang Yulong, et al. Trace Elements in Sphalerite in Laochang Pb-Zn Polymetallic Deposit, Lancang, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2012, 28(5): 1362-1372.
- [39] 鲍谈. 云南都龙砂卡岩型锡锌多金属矿床成矿流体及成矿机制研究[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所, 2014.
- Bao Tan. The Ore-Forming Fluid and Metallogenic Mechanism of the Dulong Skarn Sn-Zn Polymetallic Deposit[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [40] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of Trace Elements in Granites by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [41] Sun S S, Mcdonough W F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes[C]// Saunders A D, Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*. London: Geological Society Special Publications, 1989, 42(1): 313-345.
- [42] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides[J]. *Acta Cryst*, 1976, A32:751-767.
- [43] Bau M, Dulski P. Comparing Yttrium and Rare Earths in Hydrothermal Fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE Behavior During Near-Vent Mixing and for the Y/Ho Ratio of Proterozoic Seawater[J]. *Chem Geol*, 1999, 155: 77-90.
- [44] Douville E, Bienvenu P, Charlou J I. Yttrium and Rare Earth Elements in Fluids from Various Deep-Sea Hydrothermal Systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 627-643.
- [45] 叶霖,杨玉龙,高伟,等. 陕南铜厂铜矿床成矿物质来源探讨[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(1):92-103.
- Ye Lin, Yang Yulong, Gao Wei, et al. Discussion on Ore-Forming Materials of Tongchang Copper Ore Deposit, Southern Shaanxi Province, China [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2012, 42(1):92-103.
- [46] 韩照信. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征[J]. *西安地质学院学报*, 1994, 16(1):12-17.
- Han Zhaoxin. The Typomorphic Characteristic of the Sphalerite in the Qinling Devonian System Lead-Zinc Metallogenic Belt[J]. *Journal of Xi'an College of Geology*, 1994, 16(1):12-17.
- [47] 蔡劲宏,周卫宁,张锦章. 江西银山铜铅锌多金属矿床闪锌矿的标型特征[J]. *桂林工学院学报*, 1996, 16(4):370-375.
- Cai Jinhong, Zhou Weining, Zhang Jinzhang. Typomorphic Characteristics of Sphalerites in the Yinshan Copper, Lead and Zinc Polymetallic Deposit, Jiangxi[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 1996, 16(4): 370-375.
- [48] Ghaderi M, Palin J M, Sylvester P J, et al. Rare Earth Element Systematics in Scheelite from Hydrothermal Gold Deposits in the Kalgoorlie-Norseman Region, Western Australia [J]. *Econ*

- Geol, 1999, 94: 423-438.
- [49] Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu A S. World Skarn Deposits[J]. Society of Economic Geologists, 2005, 100:299-336.
- [50] 朱赖民,袁海华,栾世伟.金阳底苏会东大梁子铅锌矿床内闪锌矿微量元素标型特征及其研究意义[J].四川地质学报,1995,15(1):49-55.
Zhu Laimin, Yuan Haihua, Luan Shiwei. Typomorphic Characteristics and Their Significance of Minor Elements of Sphalerite from Disu and Daliangzi Pb-Zn Deposits, Sichuan [J]. Acta Geologica Sichuan, 1995, 15(1): 49-55.
- [51] 李开文,张乾,王大鹏,等.云南蒙自白牛厂多金属矿床锡石原位 LA-MC-ICP-MS U-Pb 年代学[J].矿物学报,2013,3(2):523-528.
Li Kaiwen, Zhang Qian, Wang Dapeng, et al. LA-MC-ICP-MS U-Pb Geochronology of Cassiterite from the Baniuchang Polymetallic Deposit, Yunnan Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 3(2): 523-528.
- [52] 程彦博,毛景文,陈小林,等.滇东南薄竹山花岗岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及地质意义[J].吉林大学学报(地球科学版),2010,40(4): 869-878.
Cheng Yanbo, Mao Jingwen, Chen Xiaolin, et al. LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating and the Bozhushan Granite in Southeastern Yunnan Province and Its Significance [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2010, 40(4): 869-878.
- [53] 石学法,李兵,鄢全树,等.西太平洋岛弧-弧后盆地热液活动及成矿作用[J].吉林大学学报(地球科学版),2016,46(4):1124-1138.
Shi Xuefa, Li Bing, Yan Quanshu, et al. Hydrothermal Activities and Mineralization in the Arc and Back-Arc Basin Systems, Western Pacific [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2016, 46(4): 1124-1138.