

# 河南栾川县鱼库隐伏钨钼矿床白钨矿元素地球化学特征及其意义

田晓敏<sup>1,2</sup>, 张杰<sup>3</sup>, 李敏<sup>1,2</sup>, 黄业豪<sup>1,2</sup>, 尚保忠<sup>1,2</sup>, 郭亚娇<sup>1</sup>

(1. 河南省地质研究院, 河南郑州 451000; 2. 超纯矿物新材料产业技术研究院, 河南郑州 451000; 3. 河南省第四地质勘查院有限公司, 河南郑州 451000)

**[摘要]** 本文利用阴极发光与LA-ICP-MS分析技术对河南栾川县鱼库隐伏钨钼矿床中的白钨矿W、Mo、Nb、Y、Ho、Yb等元素与矿物结构进行详细分析,以探究该矿床的成矿流体替代机制、流体性质和流体来源。鱼库隐伏钨钼矿床的白钨矿分为三个阶段:早矽卡岩阶段、晚矽卡岩阶段、钾长石-石英-硫化物阶段。分析结果显示,该矿床不同阶段白钨矿稀土元素主要受 $3Ca^{2+}=2REE^{3+}+\square Ca$ (此处“ $\square$ ”指Ca的空位)的替换机制控制。从早阶段到晚阶段白钨矿REE总量和Mo含量呈递减模式,球粒陨石标准曲线显示各阶段白钨矿的稀土配分模式变化较大:早阶段白钨矿显示海鸥型模式,具有明显的Eu负异常,轻重稀土分异程度较低,推测早阶段为富F成矿流体;中阶段白钨矿显示轻稀土富集而重稀土亏损的平缓右倾模式,Eu正异常与负异常均有出现,轻重稀土分异程度中等,暗示早阶段白钨矿结晶摄取大量HREE与Mo所致,Eu异常与成矿花岗岩体及水岩反应密切相关;晚阶段白钨矿具有更明显的轻稀土富集、重稀土亏损的右倾模式,Eu弱负异常,暗示晚期流体富Cl。早阶段白钨矿Mo的含量明显高于中阶段与晚阶段,暗示成矿流体为氧化性流体,从早阶段到晚阶段氧化性逐渐减弱。综合分析认为,鱼库白钨矿成矿流体主要来源于晚侏罗世鱼库花岗岩体分异的流体,成矿过程中,水岩交换与流体混合为主要沉淀机制。

**[关键词]** 白钨矿 微量元素 成矿流体 鱼库 隐伏钨钼矿床 栾川县 河南省  
**[中图分类号]** P611.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2025)01-0001-13

Tian Xiaomin, Zhang Jie, Li Min, Huang Yehao, Shang Baozhong, Guo Yajiao. Geochemical characteristics of scheelite elements in the Yuku concealed W-Mo deposit of Luanchuan County, Henan Province and their geological significance[J]. *Geology and Exploration*, 2025, 61(1): 0001-0013.

## 0 引言

白钨矿又名钨酸钙矿( $CaWO_4$ ),是重要的关键金属资源。白钨矿含有丰富的微量元素,常被学者利用其特征示踪成矿流体特征和矿质的来源(曹俊臣,1995;彭建堂等,2002;熊德信等,2006;任云生等,2010;聂利青等,2018)。近年来,白钨矿LA-ICP-MS与阴极发光图像分析研究工作广泛开展。

如Song et al.(2014)利用LA-ICP-MS方法对皖南地区鸡头山、百丈岩钨钼矿床中白钨矿进行微量元素测试后,提出其钨异常和钼元素的耦合关系反映成矿流体的氧逸度变化。聂利青等(2018)利用LA-ICP-MS与阴极发光(CL)方法对荒田矿床白钨矿进行了原位微量元素分析,提出东源钨矿床成矿流体特征及成矿物质来源。任云生等(2023)利用LA-ICP-MS方法对翠宏山和白石砬子矿床中的白钨矿

**[收稿日期]** 2024-11-09; **[修回日期]** 2024-12-31; **[责任编辑]** 郝情情。

**[基金项目]** 河南省财政地质勘查项目(编号:2024-402)、河南省2023年度科技攻关项目(编号:232102231049)和河南省地质研究院2024年度地质科技攻关“揭榜挂帅”项目(编号:2024-331-XM02)联合资助。

**[第一作者]** 田晓敏(1986年-),女,2015年毕业于成都理工大学,矿物学、岩石学、矿床学专业,获硕士学位,工程师,主要从事矿物学、岩石学、矿床学研究工作。E-mail:773645292@qq.com。

**[通信作者]** 张杰(1989年-),男,2015年毕业于成都理工大学,地质工程专业,获硕士学位,工程师,主要从事矿产勘查与研究工作。E-mail:zn1103@yeah.net。

开展原位分析,提出吉黑东部矽卡岩型钨矿床白钨矿沉淀富集的主要机制。

河南栾川鱼库隐伏钨钼矿床是河南省地质调查院近年来发现的一个大型斑岩-矽卡岩型钨钼矿床。韩江伟等(2015,2020)提出该矿床属岩浆-热液成矿系统,其成矿物质来源与成矿物质迁移所需的能量源自深部隐伏花岗岩基,在空间上受晚侏罗世中酸性岩体控制,矿体主要分布在成矿岩体的内外接触带范围内;郭波(2018)提出该矿床成矿与深部隐伏花岗岩体第二期岩浆活动( $147.1 \pm 1.3 \text{ Ma} \sim 148.0 \pm 1.6 \text{ Ma}$ )关系密切,形成的似斑状正长花岗岩属于高钾钙碱性系列的偏铝质花岗岩。马振波等(2022)利用重力和磁法确定了隐伏花岗岩体边界和埋深。但对该矿床在成矿流体特征、演化过程及成矿流体富集机制等方面缺乏研究。基于此,本文在前人研究的基础之上,对该矿床白钨矿进行了阴极发光、电子探针、LA-ICP-MS分析,揭示鱼库隐

伏钨钼矿床成矿流体来源、成矿流体性质及其成矿机制,以深化对栾川矿集区钨成矿作用的理解,同时为鱼库隐伏钨钼矿床成矿流体特征及演化提供重要的判别依据。

### 1 区域地质背景

栾川矿集区位于处于秦岭造山带北部与华北陆块南缘的交接部位(孙社良等,2013)(图1b),鱼库隐伏钨钼矿床位于栾川矿集区东南部(图1a)。区域地层自上而下分别为:新生界古近系以及第四系,古生界陶湾群,新元古界栾川群、宽坪岩群,中元古界熊耳群、官道口群,新太古宙太华岩群,总体呈NW-NE展布(燕长海,2004)。区内构造主要由南界栾川断裂和北界马超营断裂组成,构造线总体呈NW-NW向。区内断层为南逆冲的推覆断层,该断层间倒转褶皱发育。区内岩浆岩自元古代到中生代均有发育,具多旋回、多期次的特征。

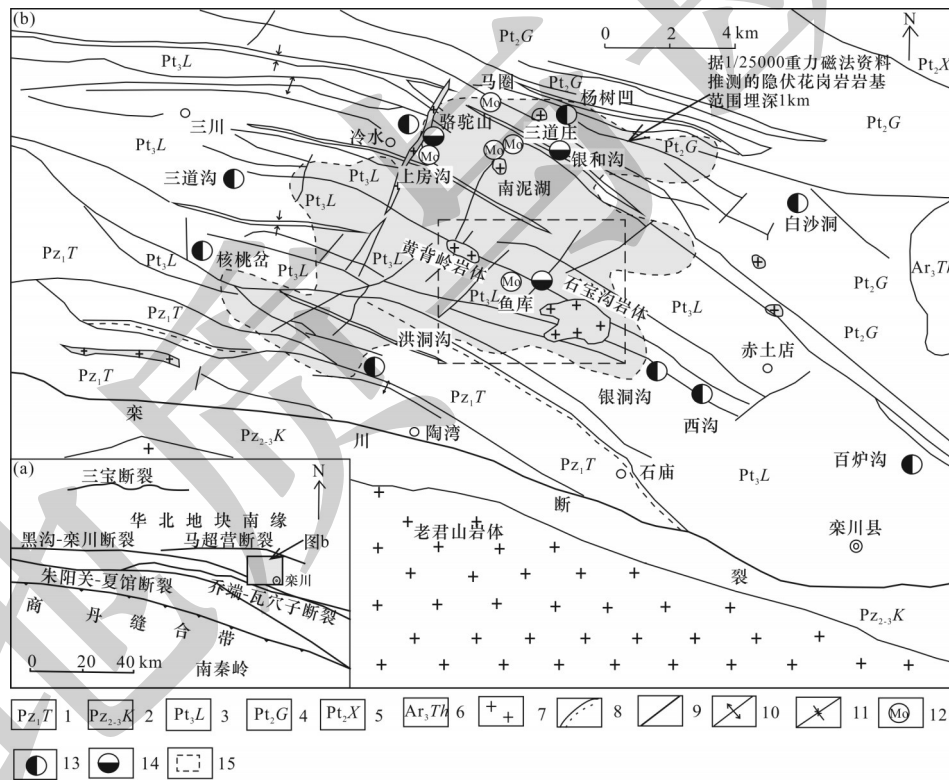


图1 河南省栾川矿集区地质简图(a据杨阳等,2012修绘;b据韩江伟等,2020修绘)

Fig. 1 Geological sketch of the Luanchuan ore concentration area in Henan Province (a modified from Yang et al., 2012; b modified from Han et al., 2020)

1-陶湾群;2-宽坪岩群;3-栾川群;4-管道口群;5-熊耳群;6-太华岩群;7-花岗斑岩;8-平行不整合;9-地质界线;10-背斜;11-向斜;12-钨钼矿床;13-铅锌矿床;14-硫锌矿床;15-鱼库矿区

1-Taowan Group; 2-Kuanping rock group; 3-Luanchuan Group; 4-Guandaokou Group; 5-Xiong'er Group; 6-Taihua rock group; 7-granite porphyry; 8-parallel unconformity; 9-geological boundary; 10-anticline; 11-syncline; 12-tungsten-molybdenum deposit; 13-lead-zinc deposit; 14-sulfur-zinc deposit; 15-Yuku mining area

### 2 矿床地质特征

鱼库矿床位于黄背岭-石宝沟背斜的中心部分。矿床由 3 个矿体组成(图 2),分别是 SM1、SM2、SM3,其中 SM2 为本区主矿体。矿床主要赋存在三川组与南泥湖组地层中(图 3)。三川组一段地层岩性以变质砂岩夹黑色千枚岩为主,二段地层岩性以大理岩为主,矽卡岩化发育。南泥湖组一段地层岩性以石英岩为主,夹有绢云母黑云母片岩,二段地层岩性以炭质绢云片岩夹石英岩为主,角岩化发育。地层总体呈 NWW 走向。区内总体构造以石宝沟-黄背岭背斜为主,矿床主要分布在该背斜近核部至背斜东段南翼。断裂构造以 NWW 向为主,断裂带内热液活动强烈,是鱼库重要的控岩和控矿构造。区内岩浆活动频繁而强烈,地表出露的中生代燕山期石宝沟岩体、黄背岭岩体与深部发育的隐伏花岗岩体是主要的成矿地质体(韩江伟等, 2020)。该成矿地质体是由三次岩浆侵入活动形成的,年代主要集中在 148 Ma,主要岩性为黑云母二长花岗岩、似斑状正长花岗岩、似斑状二长花岗岩、花岗斑岩等,具有高硅、高钾和富碱的特征,岩体具有较高的稀土元素( $\Sigma\text{REE}=51.44\sim 278.36$ ),轻重稀土分馏

明显、Eu 异常特征明显,同时还有 Th、U、Rb、Y、Ta 和 Sr 相对富集, Ti 和 P 相对亏损等特征(韩江伟等, 2015; 郭波, 2018)。

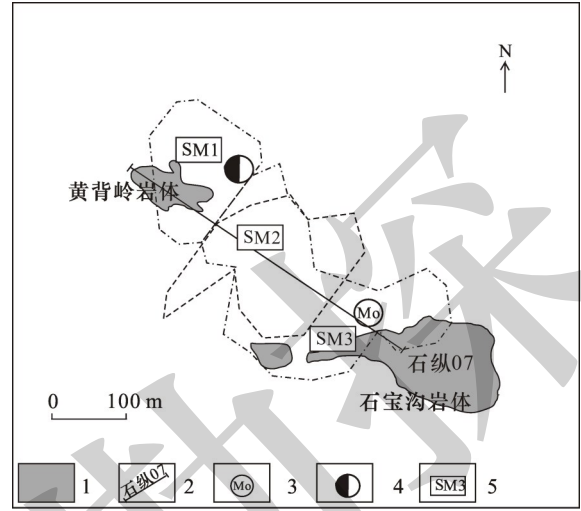


图 2 鱼库隐伏钨钼矿体分布(据韩江伟等, 2020 修绘)

Fig. 2 Distribution of the W-Mo orebodies in the Yuku concealed W-Mo deposit (modified from Han et al., 2020)

1-成矿期岩体; 2-勘探线; 3-钨钼矿床; 4-铅锌矿床; 5-矿体及编号  
1-rock mass in mineralization period; 2-exploration line; 3-molybdenum tungsten deposit; 4-lead zinc deposit; 5-ore body and number

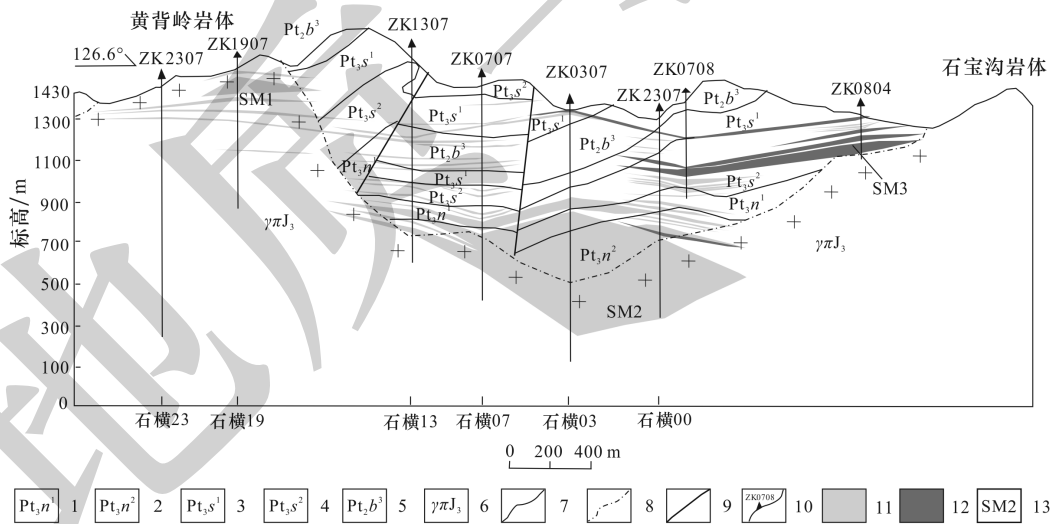


图 3 鱼库隐伏钨钼矿床纵 07 勘探线剖面(据韩江伟等, 2020 修改)

Fig. 3 Geological section along longitudinal exploration line No. 07 in the Yuku concealed W-Mo deposit (modified from Han et al., 2020)

1-南泥湖组一段; 2-南泥湖组二段; 3-三川组一段; 4-三川组二段; 5-白术沟组三段; 6-花岗斑岩; 7-地质界线; 8-岩体界线; 9-断层; 10-钻孔编号; 11-钨矿体; 12-钼矿体; 13-矿体编号

1-first member of Nannihu Formation; 2-second member of Nannihu Formation; 3-first member of Sanchuan Formation; 4-second member of Sanchuan Formation; 5-third member of Baishugou Formation; 6-granite porphyry; 7-geological boundary; 8-rock mass boundary; 9-fault; 10-drillhole number; 11-molybdenum ore body; 12-tungsten ore body; 13-ore body number



鱼库钨钼矿体受岩体顶界面控制,远离岩体顶界面受地层和构造联合控制,矿体形态为似层状、板状,具有中间厚大,两边稳定延伸的特征(图3)。矿体主要赋存在成矿岩体与矽卡岩或角岩接触带上,在成矿岩体内钼矿化强度较高,而钨矿化主要发育在成矿岩体与三川组二段大理岩接触交代形成的矽卡岩中。矿体围岩蚀变具有明显的分带性,由岩体向外分别发育钾化、绿帘石化、角岩化、矽卡岩化四个相带,硅化、绢云母化、绿泥石化和碳酸盐化等蚀变也有发育。矽卡岩沿SW-NE水平分变质石英砂岩带(石英+长石+少量岩屑)、矽卡岩化大理岩带(硅灰石+石榴石+少量方解石+磁铁矿+黄铁矿)、变质钙质砂岩带(石英+长石+(云母)+(辉石)+(角闪石)+黄铁矿)、矽卡岩带(透辉石+石榴石+绿帘石+绿帘石+钙铁辉石+白钨矿及其他金属矿物)四带(胡昕凯等,2017)。

钨矿石主要岩性为石榴石矽卡岩、透辉石石榴

石矽卡岩、石榴石透辉石矽卡岩等,矿石结构为自形-半自形粒状结构、交代-交代残余结构、包含结构、镶嵌结构等。构造主要为细脉状构造、浸染状构造。矿石矿物有辉钨矿、白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等,脉石矿物有石英、方解石、钙铁榴石、钙铁辉石、透辉石、透闪石、萤石、绿泥石、绿帘石、阳起石、硅灰石等。

根据矿物组合、白钨矿产出形态,本文将鱼库钨矿石分为浸染型(图4a)与细脉型(图4b)两类型白钨矿石。浸染型矿石根据是否出现黄铁矿进一步划分为矿石A与矿石B,矿石A中白钨矿呈浸染状不均匀分布在石榴石颗粒间(图4c),石榴石不均匀阳起-绿帘石化,白钨矿颗粒细小,多数在0.08~0.28 mm;矿石B中白钨矿常与大量的黄铁矿、辉钨矿呈浸染状不均匀分布在矿石中(图4d),白钨矿颗粒较小,多数在0.30~0.60 mm,常与黄铁矿(图4e)呈彼此镶嵌;细脉型矿石中白钨矿与黄铁矿、钾长石、

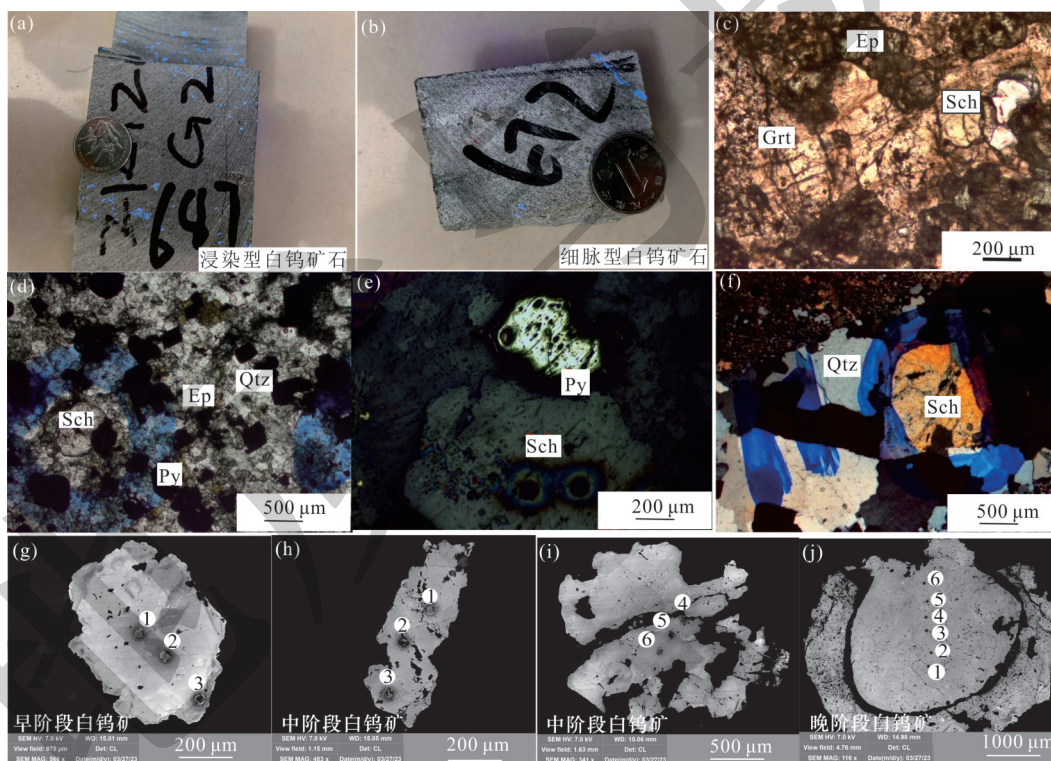


图4 鱼库隐伏钨钼矿床矿石显微特征、阴极发光及白钨矿原位分析点位图

Fig. 4 Photographs showing mineralization and alteration features of the Yuku concealed W-Mo deposit

a-浸染型白钨矿石;b-细脉型白钨矿石;c-早期白钨矿分布在石榴石粒间(单偏光);d-中期白钨矿与黄铁矿共生(单偏光);e-黄铁矿交代白钨矿(反射光);f-晚期白钨矿与石英呈脉状(正交偏光);g,h,i,j-白钨矿的打点位置及点号(阴极发光图);Sch-白钨矿;Py-黄铁矿;Qtz-石英;Ep-绿帘石;Tr-透闪石;Grt-石榴子石

a-disseminated scheelite ore; b-veinlet scheelite ore; c-early scheelite distributed among garnet grains (plane-polarized light); d-paragenesis of scheelite and pyrite in the middle stage (plane-polarized light); e-pyrite metasomatized scheelite (reflected light); f-late scheelite and quartz in vein form (cross-polarized light); g, h, i, j-dot locations and numbers of scheelite (cathodoluminescence diagram); Sch-scheelite; Py-pyrite; Qtz-quartz; Ep-epidote; Tr-tremolite; Grt-garnet

石英、萤石、方解石(图4f)等不同组合呈细脉状分布,白钨矿颗粒比浸染型白钨矿颗粒大,多数在0.5~2.0 mm。

根据前人资料鱼库钨钼矿床成矿阶段可划分为早矽卡岩阶段→晚矽卡岩阶段→钾长石-石英-硫化物阶段→石英-硫化物阶段→沸石碳酸硫化物阶段(严海麒等,2011;郭波,2018)。白钨矿矿体主要形成于早矽卡岩阶段、晚矽卡岩阶段、钾长石-石英-硫化物阶段。根据研究的三种矿石矿物组合来看,以上三种矿石类型与三个成矿阶段一一对应,分早、中、晚三个阶段的白钨矿。

### 3 样品采集与分析方法

本研究在已有的钻孔岩心编录的基础上,对鱼库钨钼矿床07勘探线3个钻孔岩心进行采样(表1),选取典型代表性三类型含钨矿石进行手标本观察,

并分别磨制成探针片,采用光学显微镜镜下观察矿物特征,采用了扫描电子显微镜阴极发光仪(SEM-CL)观察白钨矿的微观结构。然后选择代表性的白钨矿颗粒开展原位电子探针、LA-ICP-MS分析。

阴极发光图片分析测试由北京中科矿研检测技术有限公司完成,扫描时间和电压分别为2 min和7 kV。电子探针(EPMA)分析由中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所测试完成,本次实验条件:所有元素的信号采集时间是15 s,背景时间是5 s,探针电压是20 kV,电流是20 nA。修正方法采用ZAF方法,优于0.01%的检测限。微区稀土及微量元素由武汉上谱分析科技有限责任公司完成,本次实验条件:激光束斑30 μm,频率8 Hz;采用BHVO-2G,BCR-2G和BIR-1G玻璃标准物质进行多外标无内标校正;采用软件ICP-MS DataCal处理数据(柳小明等,2002)。

表1 白钨矿样品的采样位置及基本特征

Table 1 Sampling locations and basic features of scheelite samples in this study

样品号	采样位置	基本特征
3	ZK0804(88 m)	早阶段白钨矿,标本呈棕褐色,块状构造,主要由石榴石组成,后期不均匀绿帘石化,白钨矿呈自形-半自形粒状镶嵌在石榴石颗粒间
7	ZK0708(113 m)	中阶段白钨矿,标本呈深绿色,块状构造,白钨矿、黄铁矿、辉钼矿呈星散状分布在绿帘石、石英颗粒间
13	ZK2307(103 m)	晚阶段白钨矿,标本呈深绿色,块状构造,白钨矿与石英呈细脉状分布在绿帘石矽卡岩中

## 4 分析测试结果

### 4.1 阴极发光图像特征

根据矿物组合和白钨矿产出状态识别出的三个阶段白钨矿CL图像如图(图4g、h、i、j)所示,早阶段白钨矿呈自形-半自形粒状,CL图像较亮但亮度不均匀,局部出现较暗区域,无明显环带;中阶段白钨矿呈他形粒状,CL图像亮度比早阶段稍暗一些,亮度不均匀,无明显环带;晚阶段白钨矿其CL图像较暗,发育相对均匀,无环带。

彭建堂等(2010)认为白钨矿的阴极发光图像往往与其微量与稀土元素含量和配分模式密切相关。从阴极发光图像可以看出,鱼库白钨矿不发育环带,但不同样品及同一样品的不同部位其图像上表现为不同的明暗程度。表明鱼库白钨矿元素含量不均一,揭示其成矿过程是不稳定的环境。

### 4.2 电子探针分析主量分析

白钨矿成分为钨酸钙矿( $\text{CaWO}_4$ )。其理论成分及含量为: $\text{WO}_3=80.53\%$ , $\text{CaO}=19.47\%$ (王璞,1984),表2显示,鱼库隐伏矿床白钨矿主要成分:

$\text{WO}_3 78.44\% \sim 83.69\%$ (平均80.80%), $\text{CaO} 15.66\% \sim 19.32\%$ (平均18.42%)。运用电价平衡原理,求得该白钨矿的化学式为 $\text{Ca}_{0.96}\text{W}_{1.02}\text{O}_4$ ,符合标准白钨矿化学分子式。

电子探针测试结果显示(表2),早阶段白钨矿CaO平均为16.76%, $\text{WO}_3$ 平均为81.93%;中阶段白钨矿CaO平均为18.70%, $\text{WO}_3$ 平均为81.18%;晚阶段白钨矿CaO平均为19.06%, $\text{WO}_3$ 平均为79.98%。从早阶段到晚阶段CaO含量呈上升趋势, $\text{WO}_3$ 含量呈下降趋势。

### 4.3 白钨矿微量和稀土元素特征

LA-ICP-MS测试结果显示(表3、4),鱼库矿床不同阶段白钨矿元素组成存在明显差异,从早到晚不同阶段的白钨矿Mo、Sr、Nb和REE的含量总体呈下降趋势,早阶段Mo的含量平均为 $3511.37 \times 10^{-6}$ ;Sr的含量平均为 $67.62 \times 10^{-6}$ ;Nb的含量平均为 $63.53 \times 10^{-6}$ ;REE的含量平均为 $261.00 \times 10^{-6}$ ;中阶段Mo的含量平均为 $860.27 \times 10^{-6}$ ;Sr的含量平均为 $69.42 \times 10^{-6}$ ;Nb的含量平均为 $15.10 \times 10^{-6}$ ;REE的总量平均为 $99.67 \times 10^{-6}$ ;晚阶段含量最低,Mo的含量平均为 $157.64 \times 10^{-6}$ ;Sr的含量平均为 $51.08 \times$

$10^{-6}$ ; Nb 的含量平均为  $4.96 \times 10^{-6}$ ; REE 的总量平均为  $40.14 \times 10^{-6}$ 。球粒陨石标准曲线显示各阶段白钨矿的稀土配分模式不同(图 5), 早阶段到晚阶段变化较大, 轻重稀土的分馏程度呈由低到高的趋势。早阶段白钨矿显示海鸥型模式, 具有明显的 Eu 负异常(0.30~0.35), 轻重稀土分异程度较低,  $La_N/Yb_N=2.84\sim 4.09$ ; 中阶段白钨矿显示轻稀土富集而重稀土

亏损的平缓右倾模式, Eu 正异常与负异常均有出现(0.80~2.16), 甚至出现在同一颗粒内, 轻重稀土分异程度中等,  $La_N/Yb_N=5.92\sim 130.01$ ; 晚阶段白钨矿与早阶段、中阶段相比显示更明显的轻稀土富集、重稀土亏损的右倾模式, Eu 负异常(0.43~0.84), 轻重稀土分异程度比早阶段和晚阶段要高,  $La_N/Yb_N=48.09\sim 255.24$ 。

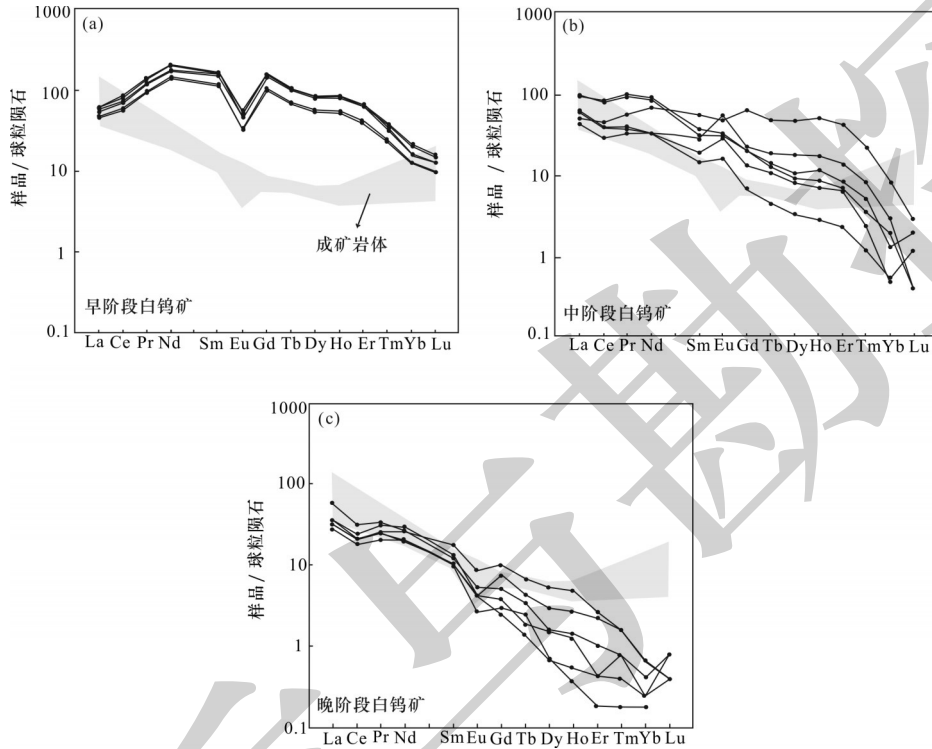


图 5 鱼库隐伏钨钼矿床白钨矿稀土配分图(底图据 Sun and McDonough, 1989 修编)

Fig. 5 REE distribution patterns of scheelite from the Yuku concealed W-Mo deposit (base diagram modified from Sun and McDonough, 1989)

表 2 白钨矿中元素含量电子探针测定结果(%)

Table 2 Electron microprobe analytical results (%) of elements in scheelite

样品类型	样品号	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Total
早阶段白钨矿	03-01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.66	0.02	0.03	0.06	83.69	0.00	99.46
	03-02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.66	0.00	0.00	0.10	81.04	0.27	98.09
	03-03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	17.95	0.01	0.02	0.00	81.06	0.21	99.30
中阶段白钨矿	07-01	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03	0.00	18.73	0.00	0.06	0.00	81.25	0.17	100.43
	07-02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	18.55	0.01	0.05	0.01	81.87	0.26	100.79
	07-03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	18.90	0.04	0.00	0.00	80.45	0.20	99.64
	07-04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	18.61	0.04	0.05	0.08	81.13	0.25	100.20
晚阶段白钨矿	13-01	0.10	0.04	0.00	0.01	0.16	0.13	19.32	0.02	0.05	0.00	79.95	0.13	100.02
	13-02	0.11	0.07	0.00	0.06	0.16	0.15	19.07	0.01	0.11	0.00	80.99	0.07	100.87
	13-03	0.11	0.07	0.00	0.01	0.13	0.16	19.01	0.02	0.05	0.00	81.35	0.00	100.91
	13-04	0.10	0.00	0.00	0.00	0.12	0.15	18.83	0.00	0.04	0.00	79.54	0.16	98.94
	13-05	0.09	0.00	0.00	0.00	0.16	0.14	19.26	0.02	0.08	0.00	78.40	0.07	98.22
	13-06	0.00	0.07	0.00	0.00	1.15	0.09	18.88	0.00	0.10	0.00	79.63	0.00	99.92

注: 测试单位: 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所; 测试时间: 2019年12月。



表 3 白钨矿中微量元素含量 LA-ICP-MS 测定结果 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 3 LA-ICP-MS analytical results ( $\times 10^{-6}$ ) of trace elements in scheelite

样品类型	样品号	Mo	Sr	Nb	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	LREE/HREE	$\Sigma$ REE	LREE	HREE	$La_N/Yb_N$	$\delta Eu$	$\delta Ce$	Sn	Sb	Rb
早阶段白钨矿	3-01	3507.38	65.70	40.40	19.64	4.38	3.36	0.00	9.44	0.84	0.02	0.66	0.09	0.00	0.33	0.03	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
	3-02	1845.34	70.70	103.00	62.64	4.14	2.60	0.00	5.62	0.65	0.30	1.79	0.29	0.00	0.16	0.60	0.00	0.60	0.00	0.12	0.00	0.00	0.12
	3-03	4818.61	69.60	40.60	32.46	4.58	2.88	0.78	6.39	0.40	0.17	0.86	0.13	0.17	0.04	0.56	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	3-04	4463.19	67.20	45.60	33.38	4.52	2.98	0.00	9.22	0.16	0.25	0.55	0.15	0.18	0.06	0.25	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03
	3-05	3451.23	65.70	75.30	58.61	4.11	3.24	2.06	10.96	0.45	0.21	0.89	0.25	0.16	0.18	0.46	0.00	0.11	0.00	0.11	0.00	0.00	0.11
	3-06	2982.47	66.80	76.25	36.65	3.85	3.07	0.69	7.58	1.32	0.18	1.25	0.27	0.12	0.33	0.23	0.01	0.14	0.00	0.14	0.00	0.00	0.14
中阶段白钨矿	7-01	531.22	66.70	16.50	29.90	4.32	1.59	0.00	0.30	4.03	0.37	0.45	0.09	0.21	0.11	0.41	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04
	7-02	1980.57	55.80	13.40	21.96	4.62	1.57	1.64	0.77	6.46	0.19	0.74	0.15	0.00	0.06	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	7-03	1382.09	60.60	23.90	22.11	4.34	1.49	1.71	2.39	18.00	0.42	1.19	0.38	0.00	0.06	0.32	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	7-04	615.56	81.10	23.30	4.09	2.48	1.54	8.41	0.16	1.61	0.29	0.15	0.36	0.00	0.00	0.05	0.51	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04
	7-05	421.40	79.90	9.57	3.66	2.19	1.24	26.28	0.61	0.83	0.23	0.53	0.12	0.00	0.00	0.11	0.13	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	7-06	230.78	72.40	3.95	4.27	2.05	3.24	4.39	0.61	0.09	0.31	0.10	0.02	0.00	0.00	0.04	0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
晚阶段白钨矿	13-01	136.46	53.40	5.54	58.76	5.01	1.85	0.00	0.08	8.21	0.21	0.28	0.02	0.28	0.29	0.41	0.00	0.26	0.00	0.26	0.00	0.00	0.26
	13-02	121.30	53.70	5.14	17.79	4.22	1.75	0.00	0.02	0.00	0.10	0.19	0.03	0.15	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	13-03	219.96	46.60	5.75	8.14	3.47	3.78	0.00	0.11	0.00	0.16	0.16	0.02	0.20	0.00	0.23	0.01	0.08	0.00	0.08	0.00	0.00	0.08
	13-04	124.43	51.50	4.59	3.99	4.18	2.34	0.36	0.00	1.37	0.13	0.13	0.02	0.31	0.05	0.12	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
	13-05	126.72	53.40	4.76	105.92	3.99	2.13	3.32	0.00	0.22	0.18	0.28	0.01	0.53	0.05	0.28	3.94	0.16	0.00	0.16	0.00	0.00	0.16
	13-06	216.98	47.90	3.99	13.28	4.32	3.22	1.60	0.00	0.58	0.22	0.27	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

注：测试单位：武汉上谱分析科技有限责任公司；测试时间：2019年12月。

表 4 白钨矿中稀土元素含量 LA-ICP-MS 测定结果 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 4 LA-ICP-MS analytical results ( $\times 10^{-6}$ ) of REE in scheelite

样品类型	样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma$ REE	LREE	HREE	$La_N/Yb_N$	$\delta Eu$	$\delta Ce$	Sm/Nd
早阶段白钨矿	3-01	11.58	35.07	8.06	51.51	13.12	1.67	16.13	2.08	11.50	2.51	5.66	0.54	2.22	0.23	56.23	161.87	121.01	40.87	3.75	0.35	0.89	0.25
	3-02	25.91	93.37	22.68	152.82	37.82	4.28	46.15	5.91	32.29	7.47	18.14	1.62	4.74	0.29	156.9	453.51	336.89	116.62	3.92	0.31	0.94	0.25
	3-03	13.23	43.57	10.99	69.82	18.66	2.19	20.74	2.67	13.96	3.18	7.15	0.58	2.01	0.16	70.78	208.90	158.45	50.44	4.72	0.34	0.89	0.27
	3-04	12.74	40.56	8.68	65.88	17.26	1.85	21.00	2.49	13.61	3.03	6.40	0.59	2.22	0.23	59.77	196.54	146.97	49.57	4.12	0.30	0.95	0.26
	3-05	13.96	45.62	11.25	77.98	23.08	2.60	30.86	3.73	28.63	4.55	11.55	0.98	3.53	0.36	89.02	258.68	174.49	84.19	2.84	0.30	0.89	0.30
	3-06	14.88	53.66	12.96	92.05	25.02	3.05	30.95	3.73	30.98	4.86	10.52	0.87	2.61	0.33	89.20	286.47	201.62	84.85	4.09	0.34	0.95	0.27
中阶段白钨矿	7-01	12.14	28.33	5.42	32.45	8.68	2.80	13.37	1.86	12.18	2.93	7.29	0.60	1.47	0.07	65.95	129.60	89.83	39.77	5.92	0.80	0.86	0.27
	7-02	23.17	52.42	9.24	41.46	4.86	1.79	4.23	0.53	2.71	0.66	1.36	0.13	0.22	0.05	13.19	142.81	132.93	9.88	76.05	1.21	0.88	0.12

续表 4

Continued Table 4

样品类型	样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	LREE/ HREE	ΣREE	LREE	HREE	La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	δEu	δCe	Sm/Nd
中段白 钨矿	7-03	22.71	53.76	9.97	43.68	5.65	1.95	4.28	0.48	2.44	0.50	1.15	0.09	0.33	0.01	12.45	14.83	147.00	137.71	9.29	48.87	1.21	0.88	0.13
	7-04	10.28	17.75	3.12	16.16	4.47	3.24	4.70	0.70	4.62	1.00	2.33	0.21	0.49	0.01	32.84	69.06	55.02	14.04	3.92	15.03	2.16	0.77	0.28
	7-05	14.64	23.93	3.54	15.44	2.93	1.66	2.68	0.40	2.04	0.40	1.06	0.06	0.08	0.00	12.14	68.88	62.14	6.74	9.23	130.01	1.81	0.81	0.19
	7-06	14.22	24.82	3.82	15.43	2.21	0.94	1.37	0.17	0.83	0.16	0.38	0.03	0.09	0.03	3.76	64.50	61.44	3.06	20.07	110.99	1.64	0.83	0.14
晚阶段白 钨矿	13-01	13.12	19.34	3.17	12.39	1.79	0.31	1.05	0.13	0.41	0.08	0.17	0.02	0.04	0.02	2.17	26.26	52.04	50.13	1.91	255.24	0.69	0.73	0.14
	13-02	8.23	12.90	2.31	9.13	1.52	0.15	0.60	0.09	0.18	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.97	36.26	35.19	34.24	0.94	208.13	0.48	0.72	0.17
	13-03	7.35	12.93	2.40	11.89	2.64	0.50	2.06	0.25	1.34	0.27	0.43	0.04	0.11	0.01	6.86	8.37	42.22	37.72	4.51	48.09	0.66	0.75	0.22
	13-04	6.59	11.00	1.94	9.35	1.62	0.24	0.78	0.07	0.38	0.07	0.07	0.02	0.07	0.02	2.29	20.95	32.21	30.74	1.47	70.24	0.65	0.75	0.17
	13-05	7.48	12.34	2.24	9.76	1.50	0.24	0.50	0.05	0.17	0.03	0.07	0.01	0.04	0.01	1.11	38.21	34.44	33.56	0.88	135.66	0.84	0.74	0.15
13-06	8.11	14.59	2.89	13.74	1.97	0.24	1.53	0.16	0.74	0.15	0.36	0.04	0.11	0.01	4.61	13.44	44.65	41.56	3.09	52.86	0.43	0.74	0.14	

注：测试单位：武汉上谱分析科技有限责任公司；测试时间：2019年12月。

## 5 讨论

### 5.1 白钨矿中稀土元素的替代机制

Ghaderi et al. (1999)认为 REE<sup>3+</sup>进入白钨矿晶格中是通过以下3种机制进行替代：(1) 2Ca<sup>2+</sup> = REE<sup>3+</sup> + Na<sup>+</sup>; (2) Ca<sup>2+</sup> + W<sup>6+</sup> = REE<sup>3+</sup> + Nb<sup>5+</sup>; (3) 3Ca<sup>2+</sup> = 2REE<sup>3+</sup> + □Ca (□指 Ca 的空位)。替代机制的不同会导致白钨矿具有不同的 REE 配分模式 (Sylvester and Ghaderi, 1997; Ghaderi et al., 1999)。公式 1 的替代机制方式与 Na<sup>+</sup> 含量关系密切, 在其含量较高的情况下, MREE<sup>3+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup> 具有相似离子半径, 白钨矿晶格会被 MREE<sup>3+</sup> 优先进入, 白钨矿呈现“驼峰状” (富集 MREE) 的稀土元素配分模式。如图 5 所示, 早、中、晚三个阶段白钨矿中均未显示典型富集 MREE 的稀土元素配分模式, 且 Na 的含量明显低于 ΣREE 含量。在 ΣREE+Y-Eu 和 Na 图解 (图 6a) 中, ΣREE+Y-Eu 和 Na 含量之间的相关性较差。表明鱼库白钨矿未发生公式 1 的替代机制。

公式 2 的替代机制方式发生在富 Nb<sup>5+</sup> 条件下, 由于离子半径的影响, MREEs 或 HREEs (特别是 Dy) 会优先于 LREEs 进入白钨矿晶格, 所形成的白钨矿呈现左倾的稀土元素配分模式, 且 Nb 含量与 ΣREE 接近 (周瑞辉等, 2023)。由表 3、4 可知, 鱼库三个阶段的白钨矿 Nb 含量与 ΣREE 含量相差较大, Nb 均明显低于 ΣREE。在 Nb 与 ΣREE+Y-Eu 协变图解 (图 6b) 中, 本次测试的样品均远离 1:1 相关线。表明鱼库白钨矿未发生公式 2 的替代机制。

排除公式 1 和公式 2 的替代机制, 由此推断, 鱼库白钨矿为公式 3 的替代机制。该机制主要与 Ca 的空位相关, 由于 Ca 的空位位于 2 个 REE 替代位之间, 对 REE<sup>3+</sup> 的离子半径没有限制, 这种情况下白钨矿稀土元素配分模式主要继承成矿流体的稀土元素特征 (Ghaderi et al., 1999)。因此, 鱼库白钨矿的 REE 能够直接反映成矿流体的成分特征。

### 5.2 成矿流体性质

白钨矿中微量元素变化与成矿母岩成分、流体成分、稳压条件、氧化还原状态、矿物结晶顺序、pH 值、水岩反应等有必然关系 (段晓侠等, 2023)。

由表 4 可知, 早阶段白钨矿的 REE 总量显著高于中阶段与晚阶段白钨矿, 稀土配分模式存在显著差异, 早阶段白钨矿表现为 LREE 和 HREE 分异弱的海鸥型曲线, 同时微量元素 Mo、Nb、Y 的含量早阶段也明显高于晚阶段。前人认为 F 是硬碱, 在流体



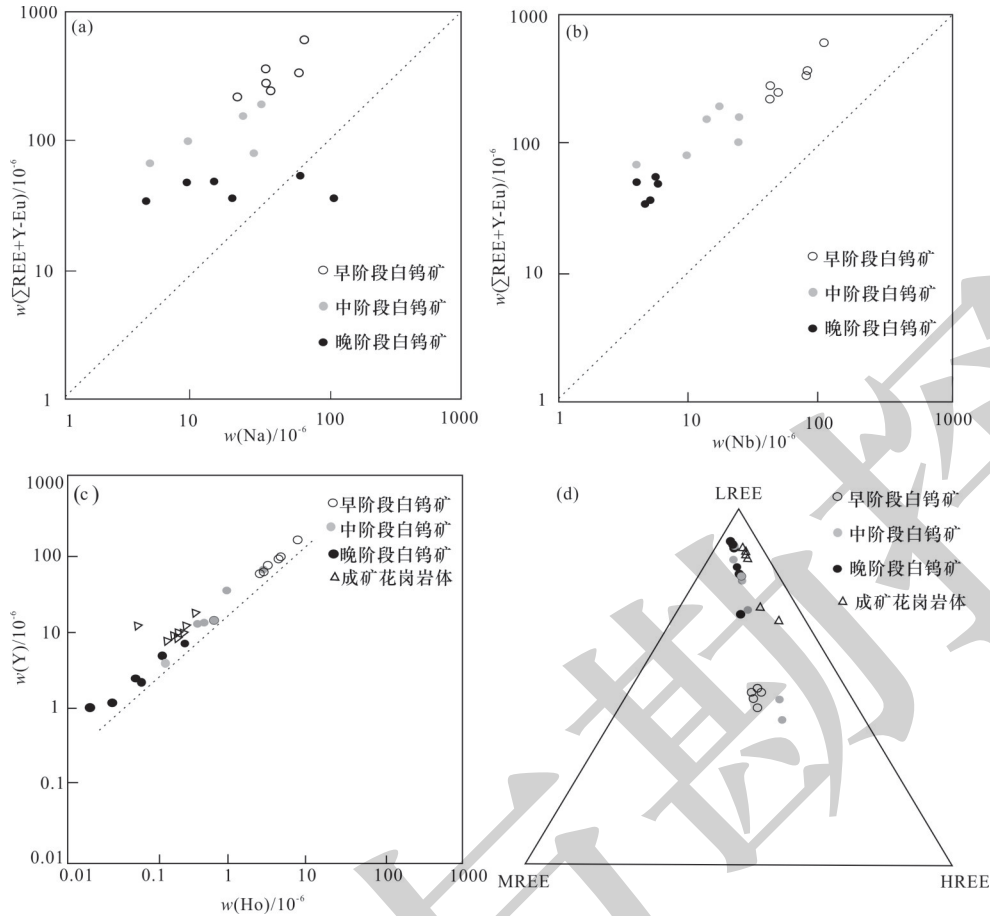


图 6 Na-( $\Sigma\text{REE} + \text{Y} - \text{Eu}$ ) (a)、Nb-( $\Sigma\text{REE} + \text{Y} - \text{Eu}$ ) (b)、Y- Ho (c) 和 LREE-MREE-HREE (d) 图解

Fig. 6 Diagrams of Na-( $\Sigma\text{REE} + \text{Y} - \text{Eu}$ ) (a), Nb-( $\Sigma\text{REE} + \text{Y} - \text{Eu}$ ) (b), Y- Ho (c) and LREE-MREE-HREE (d)

内更加容易与 REE、Nb、Y 硬酸形成络合物,从而提升流体中高场强元素的溶解度 (Wood, 1990; Tsay et al., 2014; Timofeev et al., 2015)。另外,富 F 流体会减弱 LREE/HREE 分异,形成相对平坦的 REE 配分形式 (段晓侠等, 2023)。据此推测,早阶段白钨矿是相对富 F 的流体形成。

中阶段白钨矿与早阶段相比 REE 总量、微量元素 Mo 含量变低,稀土配分曲线显示 LREE 富集而 HREE 亏损的平缓右倾模式,轻重稀土分异强度增加,这可能是早期白钨矿结晶时优先摄取大量 HREE 和 Mo 元素,导致后期流体相对亏损 HREE 和 Mo, LREE/HREE 比值增加。此外中阶段白钨矿还出现同一颗粒内部显示不同的 REE 含量和稀土配分特征,而且同时具有明显的正 Eu 异常和弱负 Eu 异常。影响白钨矿中 Eu 异常的因素主要有 (a) 热液中的  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  比值; (b)  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  在白钨矿晶体结构可替代位置的数量; (c) 白钨矿继承流体中的 Eu 异常 (Ghaderi et al., 1999)。同时长石发生热液蚀变也会导致流体中  $\text{Eu}^{2+}$  的高度富集 (豆浩然等, 2018)。

晚阶段白钨矿 REE 总量明显低于中阶段与早阶段,且 REE 配分曲线具有显著分异 LREE 和 HREE 的右倾曲线特征,明显的负 Eu 异常。前人资料认为晚阶段白钨矿 REE 总量含量低是因为早期结晶的石榴子石等矿物富集 HREE、亏损 LREE,这些矿物的沉淀会导致剩余流体中富集 LREE、亏损 HREE,而从造成后期成矿流体中结晶出的白钨矿会继承流体中 REE 特征 (豆浩然等, 2018)。此外,有资料显示富 Cl 流体常富集轻稀土,亏损重稀土,并且伴有负 Eu 异常。LREE 与 HREE 相比, LREE 与 Cl 的络合物更加稳定,因此 LREE/HREE 比值较高 (段晓侠等, 2023)。由此推断,晚阶段白钨矿是富 Cl 的流体形成的。

白钨矿中 Mo 的质量分数可以指示成矿流体的氧化还原性质 (Brugger et al., 2000)。当在高氧逸度条件下,  $\text{Mo}^{6+}$  替代  $\text{W}^{6+}$  进入白钨矿,在还原条件下,  $\text{Mo}^{6+}$  还原为  $\text{Mo}^{4+}$  形成辉钼矿。由表 3, 鱼库早阶段白钨矿钼含量明显远高于中阶段与晚阶段,说明鱼库白钨矿从早阶段到晚阶段氧逸度是由高到低的过

程。同时包裹体的激光拉曼光谱分析也表明,鱼库白钨矿的成矿流体未见 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等还原性气体的存在(作者数据未刊出)。由此推断,鱼库矿床的成矿流体为氧化性流体,且从早阶段到晚阶段氧化性逐渐减弱。

### 5.3 成矿流体来源及成矿机制

前人资料显示,鱼库矿床的成矿母岩主要由三次岩浆侵入活动形成,第二期岩浆活动( $147.1 \pm 1.3 \text{ Ma} \sim 148.0 \pm 1.6 \text{ Ma}$ )具有明显的钾化和硅化,与围岩接触带发育明显的角岩化和矽卡岩化,与鱼库矿床成矿关系密切(郭波,2018)。微量元素Y和Ho的关系可以指示成矿流体的来源(Bau and Dulski, 1995)。在Y和Ho元素协变图解上(图6c),鱼库白钨矿与该期成矿花岗岩呈明显的正相关性,LREE-MREE-HREE三角图解也显示具有密切的相关性(图6d)。此外,Sm/Nd能有效体现源区特性(刘英俊和马东升,1987),通过对比发现,鱼库白钨矿Sm/Nd=0.12~0.28,成矿似斑状正长花岗岩Sm/Nd=0.14~0.17,两者相差较小。这暗示鱼库白钨矿成矿流体与第二期岩浆热液活动关系密切。

由图5可知,鱼库白钨矿不同阶段的REE与成矿岩体REE配分曲线特征不尽相同,指示了后期流体演化过程中不同的成矿过程或成矿环境。一般认为,矿物沉淀过程中溶液环境不断改变会引起颗粒内部不同稀土元素特征,反映了热液体系可能处于不断变化的水动力学条件之下(彭建堂等,2010)。有研究认为,Y/Ho比值恒定是结晶环境稳定的表现(Bau, 1991)。鱼库不同阶段白钨矿Y/Ho比值有所差异,早阶段白钨矿Y/Ho比值(平均为20.69)明显小于中阶段(平均为25.66)与晚阶段(平均为34.35),暗示早阶段白钨矿到晚阶段白钨矿成矿流体演化过程中Y、Ho分异程度逐渐增强。其结晶环境不稳定。Y/Ho与La/Ho可以用作指示流体来源(Bau, 1991)。在Y/Ho-L/Ho图上(图7),早阶段白钨矿的Y/Ho值大致呈水平分布,表明它们流体来源相似;相比之下,中阶段与晚阶段白钨矿的比值变化范围较大,暗示此阶段成矿流体可能受到水岩反应和流体混合。鱼库不同阶段白钨矿的 $\delta\text{Eu}$ 值变化较大,早阶段 $\delta\text{Eu}=0.30 \sim 0.35$ ,中阶段 $\delta\text{Eu}=0.80 \sim 2.16$ ,晚阶段 $\delta\text{Eu}=0.43 \sim 0.84$ 。前人资料显示(Brugger et al., 2008),白钨矿中的Eu异常与水岩交换过程中的变化密切相关,且白钨矿沉淀通常就是水岩交换的产物(Sun and Chen, 2017; Han et al.,

2020)。因此推测,鱼库白钨矿在晚矽卡岩阶段(中阶段)发生了强烈的水岩反应,造成成矿花岗岩体和三川组大理岩层中的长石释放大量的Eu,从而使中阶段白钨矿具有更高的正Eu异常,在钾长石-石英-硫化物阶段(晚阶段)水岩反应减弱,Eu异常逐渐恢复负Eu异常。

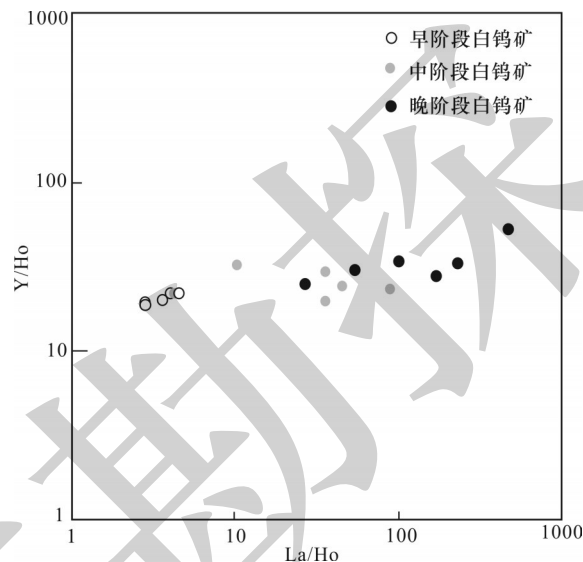


图7 Y/Ho-La/Ho协变关系图

Fig. 7 Covariance diagram of Y/Ho-La/Ho

前人研究认为矿床流体包裹体测温 and 碳氢氧硫同位素可以有效判断矿床成矿机制(袁硕浦等,2022;薛玉山等,2022)。鱼库流体包裹体研究表明(作者数据未刊出),鱼库矿床中发育丰富的原生流体包裹体,早阶段包裹体的均一温度为 $329.1 \sim 428.3^\circ\text{C}$ ,激光拉曼光谱成分分析测得成矿流体富含 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ ,显示了早阶段成矿流体为高温、高氧逸度、富 $\text{CO}_2$ 的岩浆热液。中阶段成矿流体均一温度明显下降( $136.1 \sim 366.2^\circ\text{C}$ ),具有中-高温的特征。晚阶段发育水溶液包裹体,相较于早、中阶段,均一温度进一步降低( $125.1 \sim 261.0^\circ\text{C}$ ),结合前人对鱼库矿床的流体包裹体氢氧同位素研究表明(郭波,2018),鱼库白钨矿在成矿阶段,其成矿流体经历了岩浆水和大气降水的混合作用。

综合前文所述,鱼库白钨矿成矿流体主要来源于晚侏罗世( $147.1 \pm 1.3 \text{ Ma} \sim 148.0 \pm 1.6 \text{ Ma}$ )鱼库花岗岩体分异的流体,成矿作用早期在相对高氧化、富F的条件下,成矿作用晚期在相对还原、富Cl的条件下,成矿过程中,水岩交换与流体混合为主要机制。

## 6 结论

本文通过河南栾川鱼库隐伏钨钼矿床的白钨

矿元素地球化学分析显示, 白钨矿的稀土元素与微量元素特征可以有效判断其替代机制、成矿流体性质, 其 Mo 含量变化能够有效指示成矿流体氧化还原状态。通过分析得到了以下认识:

(1) 鱼库隐伏钨钼矿床发育多阶段的白钨矿, 早阶段形成于早矽卡岩阶段, 中阶段形成于晚矽卡岩阶段, 晚阶段形成于钾长石-石英-硫化物阶段, 各阶段白钨矿的微量与稀土元素差异明显, 特别是 REE、Mo、Nb 和 Y 等元素。

(2) 鱼库隐伏钨钼矿床不同阶段的白钨矿稀土元素主要受公式  $3:3Ca^{2+} = 2REE^{3+} + \square Ca$  ( $\square$ 指 Ca 的空位) 的替换机制控制。早阶段白钨矿显示弱分异的海鸥型 REE 配分曲线及明显的负 Eu 异常, 推测早阶段为富 F 成矿流体。中阶段轻重稀土分异相比早阶段增强, REE 总量和 Mo 含量降低, 具有明显的正 Eu 异常与弱负 Eu 异常, 是由于早阶段白钨矿结晶摄取大量 HREE 与 Mo 所致, Eu 异常与成矿母岩及水岩反应密切相关。晚阶段表现明显分异的轻稀土富集、重稀土亏损的右倾模式及负 Eu 异常, 暗示晚期流体富 Cl。

(3) 鱼库隐伏钨钼矿床早阶段白钨矿 Mo 的含量明显高于中阶段与晚阶段, 暗示成矿流体为氧化性流体, 从早阶段到晚阶段氧化性逐渐减弱。

(4) 鱼库白钨矿成矿流体主要来源于晚侏罗世鱼库花岗岩体分异的流体, 成矿过程中, 水岩交换与流体混合为主要机制。

#### [References]

- Bau M, Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213-223.
- Bau M. 1991. Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 93(3-4): 219-230.
- Brugger J, Etschmann B, Pownceby M, Liu Weihua, Grundler P, Brewe D. 2008. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid-rock interaction in gold deposits [J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 26-33.
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(3): 251-264.
- Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in South China [J]. *Geochemistry*, 24(3): 225-234 (in Chinese with English abstract).
- Dou Haoran, Zhang Wenlan, Wang Rucheng, Chen Wendi. 2018. Chronology, metallogenic fluid properties and evolution of the Niutangjie tungsten deposit, northern Guangxi, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 92(11): 2269-2300 (in Chinese with English abstract).
- Duan Xiaoxia, Ju Yingfu, Wang Sanda, Wang Zhiqiang. 2023. Scheelite geochemistry implications for ore-forming fluid evolution of Zhuxiling and Xiaoyao tungsten deposits, southern Anhui Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(9): 2741-2760 (in Chinese with English abstract).
- Ghaderi M, Palin M J, Campbell L H, Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia [J]. *Economic Geology*, 94(3): 423-437.
- Guo Bo. 2018. Geochemical and geological characteristics of the concealed granitic batholith and Yuku Mo-W deposit at the Luanchuan ore cluster [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing): 8-100 (in Chinese with English abstract).
- Han Jiangwei, Guo Bo, Wang Hongwei, Ma Youhua, Feng Zhankui, Yun Hui, Yan Changhai, Li Dong. 2015. Geochemistry of the Xiyuku large concealed porphyry Mo-W ore deposit, Luanchuan County [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(6): 1789-1796 (in Chinese with English abstract).
- Han Jiangwei, Yun Hui, Hu Honglei, He Yuliang, Tan Heyong, Guo Bo, Zhang Wei, Zhang Rongzhen, Du Baofeng, Pei Zhongchao. 2020. Deep ore characteristics of Luanchuan ore concentration area and resource prediction in Henan Province [J]. *Metal Mine*, 11: 141-151 (in Chinese with English abstract).
- Han Jinsheng, Chen Huayong, Hong Wei, Hollings P, Chu Gaobin, Zhang Le, Sun Siqian. 2020. Texture and geochemistry of multi-stage hydrothermal scheelite in the Tongshankou porphyry-skarn Cu-Mo (-W) deposit, eastern China: Implications for ore-forming process and fluid metasomatism [J]. *American Mineralogist*, 105(6): 945-954.
- Hu Xinkai, Zhang Shouting, Cao Huawen, Pei Qiuming, Xia Bingwei, Zhao Yu, Wang Liang. 2017. Characteristics and geological significance of skarn minerals from the Zhongyuku sulfide-zinc polymetallic deposit in Luanchuan, Henan, China [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 44(3): 318-333 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Ma Dongsheng. 1987. *Geochemistry of tungsten* [M]. Beijing: Science Press: 1-232 (in Chinese).
- Liu Xiaoming, Gao Shan, Yuan Honglin, Bodo Hattendorf, Detlef Gunther, Chen Liang, Hu Shenghong. 2002. Analysis of 42 major and trace elements in glass standard reference materials by 193nm LA-ICP MS [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(3): 408-418 (in Chinese with English abstract).
- Ma Zhenbo, Yang Xiao, Su Yongfeng, Li Zhixun, Cai Zhongming, Li Xiaolong, Pei Zhongchao. 2022. Comprehensive geophysical exploration of deep resources in the Luanchuan ore concentration area of Henan Province [J]. *Geology and Exploration*, 58(4): 846-856 (in Chinese with English abstract).
- Nie Liqing, Zhou Taofa, Wang Fangyue, Zhang Dayu, Chen Xuefeng, Xiao Qingling, Li Xuanxuan, Wei Ouxiang. 2018. Scheelite trace element compositions from Anhui Dongyuan porphyry deposit:



- Implications for tungsten mineralization[J]. *Mineral Deposits*, 37(6): 1237–1248(in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Qi Liang, Jiang Guohao. 2002. REE geochemistry of fluorite from the Qinglong antimony deposit and its geological implications[J]. *Geological Science*, 37(3): 277–287(in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Zhang Dongliang, Hu Ruizhong, Wu Mengjun, Liu Xiaoming, Qi Liang, Yu Youguang. 2010. Inhomogeneous distribution of rare earth elements (REEs) in scheelite from the Zhazixi W–Sb deposit, western Hunan and its geological implications [J]. *Geological Review*, 56(6): 810–819 (in Chinese with English abstract).
- Ren Yunsheng, Zhao Hualei, Lei En, Wang Hui, Ju Nan, Wu Changzhi. 2010. Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, northeastern China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(12): 3720–3726(in Chinese with English abstract).
- Ren Yunsheng, Li Jingmou, Hao Yujie, Xu Wentan. 2023. In-situ trace element characteristics of the scheelite and metallogenic significance on skarn tungsten deposits in eastern Jilin and Heilongjiang Province, NE China[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 53(6): 1706–1721 (in Chinese with English abstract).
- Song Guoxue, Qin Kezhang, Li Guangming, Noreen J E, Chen Lei. 2014. Scheelite elemental and isotopic signatures: Implications for the genesis of skarn-type W–Mo deposits in the Chizhou Area, Anhui Province, eastern China[J]. *American Mineralogist*, 99(2–3): 303–317.
- Sun Sheliang, Zhang Shouting, Li Dong, Gu Wenshuai, Song Yaowu, Xie Chaoyong. 2013. Tectono-geochemical characteristics and prospecting prediction of the molybdenum polymetallic ore concentration area in Luanchuan, Henan Province[J]. *Geology and Exploration*, 49(3): 405–416(in Chinese with English abstract).
- Sun K K, Chen B. 2017. Trace elements and Sr–Nd isotopes of scheelite: Implications for the W–Cu–Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China[J]. *American Mineralogist*, 102(5): 1114–1128.
- Sun S S, McDonough W F, 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313–345.
- Sylvester P J, Ghaderi M. 1997. 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*, 141(1–2): 49–65.
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams–Jones A E. 2015. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 103–111.
- Tsay A, Zajacz Z, Sanchez–Valle C. 2014. Efficient mobilization and fractionation of rare–earth elements by aqueous fluids upon slab dehydration[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 398: 101–112.
- Wang Pu. 1984. *Systems Mineralogy Volume II* [M]. Beijing: Geological Publishing House: 61(in Chinese).
- 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(1–2): 159–186.
- Xiong Dexin, Sun Xiaoming, Shi Guiyong, Wang Shengwei, Gao Jianfeng, Xue Ting. 2006. Trace elements, rare earth elements (REE) and Nd–Sr isotopic compositions in scheelites and their implications for the mineralization in Daping gold mine in Yunnan Province, China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(3): 733–741 (in Chinese with English abstract).
- Xue Yushan, Men Wenhui, Liu Xinwei. 2022. Fluid inclusions and C–H–O isotope characteristics of the Xianggou–Sigou tungsten deposit, Shanyang County, south Qinling [J]. *Geology and Exploration*, 58(5): 940–953(in Chinese with English abstract).
- Yan Changhai. 2004. Internal structure of the lead–zinc silver mineralization system in the eastern Qinling [M]. Beijing: Geological Publishing House: 1–96(in Chinese).
- Yan Haiqi, Yun Hui, Chen Xingguo, Wang Lihua. 2012. Geological characters and prospecting indicators of Mo (W) deposit in Dongyuku, Luanchuan, Henan Province [J]. *Mineral Resources and Geology*, 25(5): 385–391(in Chinese with English abstract).
- Yang Yang, Wang Xiaoxia, Ke Changhui, Li Jinbao. 2012. Zircon U–Pb age, geochemistry and Hf isotopic compositions of Shibaogou granitoid pluton in the Nannihu ore district, western Henan Province [J]. *Geology in China*, 39(6): 1525–1542 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Shuopu, Wang Jianping, Xu Zhan, Wang Jichun, Lv Zhao, Yang Zhuang. 2022. Characteristics of fluid inclusions and C–H–O–S stable isotopes in the Bainaimiao gold deposit, Inner Mongolia and their implications for the deposit genesis [J]. *Geology and Exploration*, 58(2): 286–298(in Chinese with English abstract).
- Zhou Ruihui, Lin Musen, Wu Jiufang, Yi Yougen, Zhu Luyun, Wang Zhongliang. 2023. Source and evolution of ore–forming fluids in the Huangtiantungsten deposit in southeastern Yunnan: Constraints from geochemistry characteristics of scheelite[J]. *Geological Bulletin of China*, 42(10): 1728–1744(in Chinese with English abstract).

## [附中文参考文献]

- 曹俊臣. 1995. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征[J]. *地球化学*, 24(3): 225–234.
- 豆浩然, 张文兰, 王汝成, 陈文迪. 2018. 桂北牛塘界加里东期钨矿床年代学成矿流体性质及其演化[J]. *地质学报*, 92(11): 2269–2300.
- 段晓侠, 句英富, 王三达, 王志强. 2023. 白钨矿地球化学对皖南竹溪岭和逍遥钨矿成矿流体演化的指示[J]. *岩石学报*, 39(9): 2741–2760.
- 郭波. 2018. 栗川矿集区鱼库钨钼矿床及隐伏岩体地质地球化学特征[D]. 北京: 中国地质大学(北京): 8–100.
- 韩江伟, 郭波, 王宏卫, 马有华, 冯战奎, 云辉, 燕长海, 李冬. 2015. 栗川西鱼库隐伏斑岩型 W–Mo 矿床地球化学及其意义[J]. *岩石学报*, 31(6): 1789–1796.
- 韩江伟, 云辉, 胡红雷, 胡红雷, 何玉良, 谭和勇, 郭波, 张伟, 张

- 荣臻, 杜保峰, 裴中朝. 2020. 河南栾川矿集区深部钨钼矿体特征及资源预测[J]. 金属矿山, 11: 141-151.
- 胡昕凯, 张寿庭, 曹华文, 裴秋明, 夏炳卫, 赵玉, 王亮. 2017. 河南栾川中鱼库矽卡岩矿物学特征及地质意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 44(3): 318-333.
- 刘英俊, 马东升. 1987. 钨的地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-232.
- 柳小明, 高山, 袁洪林, Bodo Hattendorf, Detlef Gunther, 陈亮, 胡圣红. 2002. 193 nm LA-ICP MS 对国际标样地质标准参考物质中 42 种主量和微量元素的分析[J]. 岩石学报, 18(3): 408-418.
- 马振波, 杨骁, 苏永锋, 李志勋, 蔡仲明, 李肖龙, 裴中朝. 2022. 河南栾川矿集区深部资源综合物探找矿勘查[J]. 地质与勘探, 58(4): 846-856.
- 聂利青, 周涛发, 汪方跃, 张达玉, 陈雪峰, 肖庆玲, 李旋旋, 位欧详. 2018. 安徽省东源斑岩型钨矿床白钨矿原位微量元素特征及其指示意义[J]. 矿床地质, 37(6): 1237-1248.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 蒋国豪. 2002. 晴隆铋矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. 地质科学, 37(3): 277-287.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪钨矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义[J]. 地质评论, 56(6): 810-819.
- 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 2010. 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, 26(12): 3720-3726.
- 任云生, 李京谋, 郝宇杰, 徐文坦. 2023. 吉黑东部矽卡岩型钨矿床白钨矿原位微量元素特征及其指示意义. 吉林大学学报(地球科学版), 53(6): 1706-1721.
- 孙社良, 张寿庭, 顾文帅, 李冬, 宋要武, 谢朝勇. 2013. 河南栾川 Mo 多金属矿集区构造地球化学特征及找矿预测[J]. 地质与勘探, 49(3): 405-416.
- 王濮. 1984. 系统矿物学下册[M]. 北京: 地质出版社: 61.
- 熊德信, 孙晓明, 石贵勇, 王生伟, 高建峰, 薛婷. 2006. 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, 22(3): 733-741.
- 薛玉山, 门文辉, 刘新伟. 2022. 南秦岭山阳县香沟-寺沟钨矿流体包裹体及 C-H-O 同位素特征[J]. 地质与勘探, 58(5): 940-953.
- 严海麒, 云辉, 程兴国, 王丽华. 2011. 河南栾川东鱼库钨(钼)矿床地质特征及找矿标志[J]. 矿产与地质, 25(5): 385-391.
- 燕长海. 2004. 东秦岭铅锌银成矿系统内部结构[M]. 北京: 地质出版社: 1-96.
- 杨阳, 王晓霞, 柯昌辉, 李金宝. 2012. 豫西南泥湖矿集区石宝沟花岗岩体的锆石 U-Pb 年龄、岩石地球化学及 Hf 同位素组成[J]. 中国地质, 39(6): 1525-1542.
- 袁硕浦, 王建平, 许展, 王春, 吕钊, 杨壮. 2022. 内蒙古白乃庙金矿流体包裹体与 C-H-O-S 稳定同位素特征及其对矿床成因的启示[J]. 地质与勘探, 58(2): 286-298.
- 周瑞辉, 林木森, 吴久芳, 易友根, 朱律运, 王中良. 2023. 滇东南荒田钨矿床成矿流体来源及演化: 来自白钨矿地球化学特征的约束[J]. 地质通报, 42(10): 1728-1744.

## Geochemical Characteristics of Scheelite Elements in the Yuku Concealed W-Mo Deposit of Luanchuan County, Henan Province and Their Geological Significance

TIAN Xiaomin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jie<sup>3</sup>, LI Min<sup>1,2</sup>, HUANG Yehao<sup>1,2</sup>, SHANG Baozhong<sup>1,2</sup>, GUO Yajiao<sup>1</sup>

(1. Henan Geological Research Institute, Zhengzhou, Henan 451000; 2. Ultra Pure Mineral New Materials Industry Technology Research Institute, Zhengzhou, Henan 451000; 3. Henan Fourth Geological Exploration Institute, Zhengzhou, Henan 451000)

**Abstract:** This work attempts to determine the mechanism of fluid substitution, fluid properties, and fluid sources of the Yuku concealed W-Mo deposit in Henna Province. Cathodoluminescence and LA-ICP-MS analytical techniques were utilized to analyze the elements W, Mo, Nb, Y, Ho, Yb in scheelite and the mineral structures of this deposit. The scheelite in the Yuku deposit can be divided into three stages, i.e., early skarn stage, late skarn stage, and potassium feldspar quartz sulfide stage. The analysis results show that the rare earth elements in scheelite at different stages of the deposit were mainly controlled by the replacement mechanism of  $3Ca^{2+}=2Re^{3+}+\square Ca$  (where " $\square$ " refers to Ca vacancies). From the early stage to the late stage, the total REE and Mo content of scheelite show a decreasing pattern. The standard curves of chondrite meteorites suggest that the rare earth distribution pattern of scheelite varies greatly in each stage. In the early stage, scheelite shows a seagull type pattern, with obvious negative Eu anomalies and low degree of differentiation between light and heavy rare earth elements. It is speculated that the early stage is a F-rich ore-forming fluid. In the middle stage, scheelite displays a gentle right-inclined pattern of light rare earth enrichment and heavy rare earth depletion, with both positive and negative Eu anomalies. The differentiation degree between light and heavy rare earths elements is moderate, suggesting that the early-stage scheelite crystallization was caused by the uptake of large amounts of HREE and Mo, and Eu anomalies were closely related to the ore-forming granite body and water rock reactions. Late-stage scheelite exhibits a more pronounced right-inclined pattern of light rare earth enrichment and heavy rare earth depletion, with weak negative Eu anomalies, indicative of the late-stage Cl-rich fluid. The Mo content in the early-stage scheelite is significantly higher than that in the middle and late stages, indicating that the ore-forming fluid is an oxidizing fluid, and the oxidizing property gradually weakens from the early stage to the late stage. The comprehensive analysis indicates that the ore-forming fluid of the Yuku scheelite deposit mainly come from the fluid differentiation of the Late Jurassic Yuku granite body. During the mineralization process, water-rock exchange and fluid mixing were the main precipitation mechanisms.

**Key words:** scheelite, trace elements, ore-forming fluid, Yuku, concealed molybdenum-tungsten deposit, Luanchuan County, Henan Province