

银山矿床成矿作用微量元素地球化学研究

凌其聪^{1,2}, 刘从强¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002; 2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 对银山矿床中矿石、岩体和矿体的蚀变围岩及其原岩的稀土及微量元素特征研究表明, 热液蚀变作用导致蚀变岩的 ΣREE 普遍升高, 而近岩体 ΣREE 则稍低于原岩。蚀变围岩出现 Eu 亏损, $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值亦较原岩低。定量计算表明, $\Sigma w(\text{REE})$ 总升幅中有 31% 以下是由围岩质量迁移引起的表观浓缩现象, 而另外的 69% 以上的效应则因流体带入了 REE 所致。热液具有 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值低、强 Eu 正异常的特征。热液的还原性质促使 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 而被活化迁出, 导致围岩的 Eu 负异常扩大; Sr 普遍比原岩降低, Ba 普遍显著地升高, 而 Rb 则相对稳定; Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta, Zr 表现为不活动或弱活动性, 成矿元素 Cu, Pb, Zn, Ag 和 Sn 等被大量带入, Y, Sc 被活化迁出。

关键词: 微量元素; 地球化学; 热液蚀变; 浅变质岩; 双桥山群; 银山矿床。

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2001)05-0473-08

作者简介: 凌其聪(1963-), 男, 副教授, 博士后, 从事地球化学、矿床学及矿物学的科研及教学工作。

银山矿床是一个大型-超大型多金属矿床, 有关其成因存在多种不同的观点^[1~5]。对其矿化分带及蚀变分带, 有人认为其发育非常完善^[4, 6], 也有人提出异议^[3]。尽管对矿床的成因及其形成机制存在不同的看法, 但有一点是一致的: 成矿作用与岩浆活动密切相关, 岩体与围岩的接触带是流体源和热源中心^[6]。以岩体为中心, 从接触带向外, 围岩经受从相对高温至相对低温的热液蚀变作用, 该矿床的围岩蚀变作用与成矿作用密切相关, 它们可能是同一流体体系不同演化阶段的产物。

本文旨在通过对银山矿床中岩体、矿体蚀变围岩及原岩的微量元素(包括稀土元素)的对比研究, 揭示热液蚀变过程中微量元素的地球化学行为特征, 并讨论稀土元素特征的地球化学意义。

银山矿床位于赣东北地区, 成矿构造背景复杂^[6]。区内主要为中元古界双桥山群绢云母千枚岩, 矿物组合以绢云母为主, 含少量石英、方解石及极少量的其他矿物。双桥山群是主要的容矿岩石, 矿区内双桥山群岩层普遍遭受热液蚀变作用, 有面型蚀变

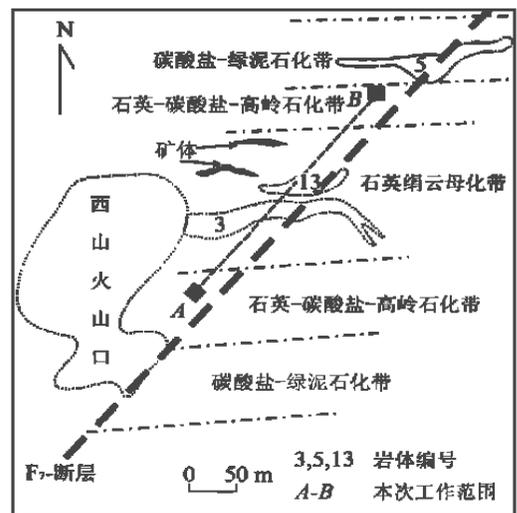


图1 银山矿床-60 m 中段围岩蚀变及采样位置

Fig. 1 Sketch map showing wallrock alteration and sampling location on -60 m level in Yinshan deposit

和线型蚀变两种类型, 并以前者为主^[6]。面型蚀变有石英绢云母化、碳酸盐化、高岭石化和绿泥石化, 这些蚀变类型以岩体为中心从内向外呈面型分带(图1)。远离矿区则双桥山群基本未受岩浆活动影响, 本文以矿区内最发育的石英绢云母化带为研究对象。

岩体主要有流纹英安斑岩和英安斑岩, 两者同

源同根,均是深部隐伏岩浆房的产物^[4,6],本次工作主要涉及其中的流纹英安斑岩(13[#]号岩体)。

矿体分为:陡倾脉状矿体、浸染状和细脉浸染状矿体和缓倾斜层状矿体³类。本文主要针对其中的陡倾脉状矿体类型,其分布最广,工业价值最大。矿体明显地受裂隙的控制。矿石主要由石英、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿组成。金属硫化物主要呈自形细粒状,与它形粒状石英呈共生关系。

1 样品采集及分析方法

1.1 样品采集

在详细岩相研究的基础上,测样选择如下:(1)以主岩体岩^①为中心,2~3 m 间距定一个采样点,样品空间分布:岩体→接触带围岩→向外不同蚀变程度的围岩;(2)选择两个代表性矿体 10[#]大矿体和 101[#]小矿体^②,以 0.5~1 m 间距定一个采样点,由内向外取:矿体→接触带围岩→矿体脉旁蚀变围岩。本文给出的主剖面样品分析结果为一 60 m 中段主巷道,平面位置如图 1 所示。

因主岩体 13[#]已受到强烈蚀变,为了解岩体的原岩特征,本文以远离矿化中心蚀变较弱的同期岩体的样品平均近似代表新鲜岩体作对比研究。

每个测样以同一采样点的 3~4 块岩样组合混合加工,最后缩分,以确保测试数据的代表性。

1.2 分析方法

样品预处理选用手工操作完成。首先用钢钵、棒锤砸成细块,再用玛瑙钵锤研细到 200 目,然后送测。主量元素用湿化学法测定。稀土及微量元素用 ICP-MS 法测定,测样过程中以目前国际上认可的标样 AMH-1 和 OU-3 为作质量监控,详细测样方法及过程见文献[7]。REE 测试精度好于 5%。其余元素的精度优于 10%。样品分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室完成。

2 结果

2.1 稀土元素特征

样品号 Y1 至 Y7, Y10-1 至 Y10-4 和 Y101

^①3[#], 13[#]在空间上紧邻,是银山矿床 Au-Cu 矿化中心,也是热液流体上升和围岩蚀变分带的中心。

^②10[#]矿体与 101[#]矿体实际上是两个独立的矿体,但因产出空间位置毗邻,为方便起见,生产上把 101[#]划作 10[#]矿体的支矿体。

一 1 至 Y101-4 分别是岩体、矿体的接触带向外逐渐远离岩体、矿体分布。表 1 是银山矿床岩体、矿体及围岩样品的元素分析结果,图 2 是样品的稀土配分曲线。

稀土总量($\Sigma w(\text{REE})$)从岩体接触带向外逐渐升高。绝大多数样品的 $\Sigma w(\text{REE})$ 值均较原岩有所提高,增幅为 9.2%~54.8%。但蚀变最强的接触带上及其紧邻处的样品(Ys1, Ys2)的 $\Sigma w(\text{REE})$ 值低于原岩。

$w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$, $w(\text{Ce})_n/w(\text{Yb})_n$, $w(\text{La})_n/w(\text{Yb})_n$ 等能反映轻重稀土分异特征的参数值,一致显示了较明显的轻重稀土之间的分异,即蚀变围岩具轻稀土富集的特征,其 $w(\text{Ce})_n/w(\text{Yb})_n$ 值变化于 3.83 至 5.41 之间,参数值普遍较原岩降低($w(\text{Ce})_n/w(\text{Yb})_n=5.87$)。

$\delta(\text{Ce})$ 值均为 1 左右,无 Ce 异常; $\delta(\text{Eu})$ 值介于 0.65~0.82 之间, Eu 表现为弱到稍强的负异常,与原岩相似,但负异常程度比原岩有所扩大。而接触带

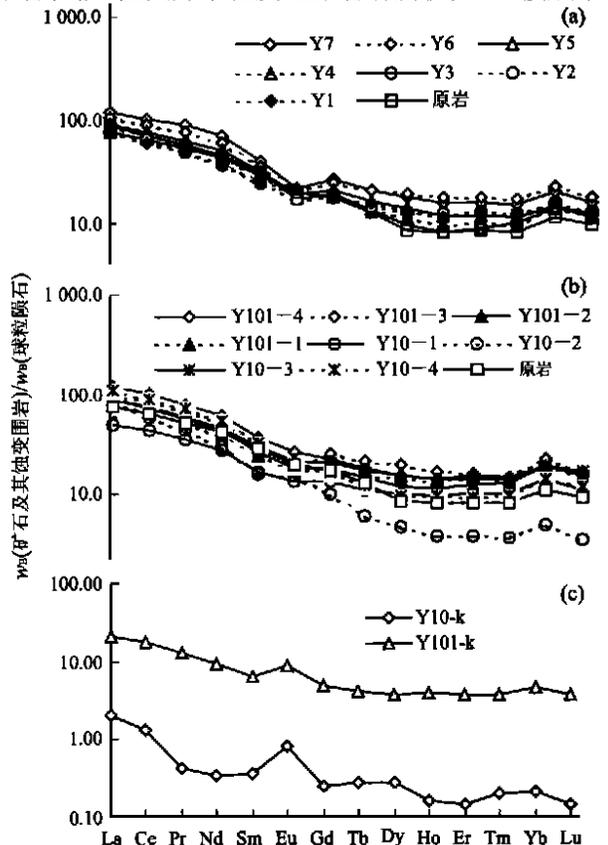


图 2 银山矿床围岩、岩体及矿体的稀土元素配分曲线

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of sericite-phylite, magmatic rocks and ores in Yinshan deposit

a. 岩体的围岩; b. 矿体的围岩; c. 矿石

上的样品 Y1 则例外地表现为微弱的正异常或近于无异常 ($\delta(Eu) = 1.02$).

蚀变围岩与原岩的 REE 球粒陨石标准化分布模式曲线变化趋势相似,均为右倾型,富轻稀土, Eu 负异常,但蚀变围岩的曲线几乎全部分布于原岩之上(图 2a, 2b).

矿体的围岩稀土元素特征与岩体围岩的相似,但矿石则显著不同:10[#] 矿体和 101[#] 矿体的矿石 REE 的配分曲线亦为右倾的轻稀土富集型(图 2c),但 Eu 为强烈正异常, $\delta(Eu)$ 分别高达 1.38 和 2.71. 稀土总量($\Sigma w(REE)$)却比围岩低得多. 此外,矿体规模越大,接触带上及其紧邻围岩的 REE 相对含量降低则越强烈. 如表 1 所示,小矿体 101[#] 矿体 $\Sigma w(REE)$ 为 235.81×10^{-6} 161.88×10^{-6} , 而大矿体 10[#] 矿体 $\Sigma w(REE)$ 则为 206.66×10^{-6} 108.32×10^{-6} .

2.2 其他微量元素

微量元素(表 1)具如下特征:(1)大离子亲石元素:Rb, Sr, Ba 的行为表现不一致. Sr 普遍地比原岩降低, Ba 普遍显著地升高, 而 Rb 相对稳定. 与文献上常见的三者变化特征一致的现象不同.(2)Zr, Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo 和 Ta 总体上变化很小,尤其是 Zr 表现相当稳定.(3)成矿元素 Cu, Pb, Zn, Ag 和 Sn 的质量分数极为显著地升高. Y, Sc 下降, W 变化规律不明显.

3 讨论

3.1 热液蚀变过程中微量元素的行为

如上所述,除了接触带及其紧邻的样品外,蚀变

围岩的 ΣREE 普遍比原岩升高,这种特征在以原岩作标准化的蚀变岩 REE 分布图中更为清晰,蚀变围岩的几乎全在 1 之上(图 3).

Campbell 等^[8] 提出,确定微量元素(包括稀土元素)活动性有两个前提条件:一是岩石蚀变前后的质量分数准确已知;二是活动的元素其质量分数及比值在蚀变岩与原岩之间必然是变化的. 即单凭岩石中微量元素蚀变前后质量分数的增减,尚不能说明微量元素是否活动,或是否有微量元素的加入. 因为主元素的迁出或加入会引起“浓缩”或“稀释”效应,从而导致不活动微量元素出现表观富集或表观亏损现象. 因此,要回答原岩中的微量元素是否活动、是否有外来加入或迁移问题,还需考察:(1)它们是否被“浓缩”或“稀释”;(2)具标志性的元素比值是否出现一定幅度的变化.

3.1.1 热液蚀变过程质量迁移对不活动元素的浓缩效应

表 1 显示,岩体及矿体的蚀变围岩的主量元素表现出一致的变化规律:除接触带样品的 Si 质量分数接近或稍高于原岩之外,其余样品 Si, Na, Mg 均明显迁出. 其中 Si 质量分数从岩体和矿体的接触带向外逐渐下降(图 4). Fe 明显带入, K, Ca, Al 基本不变, Mn 质量分数的变化不显示明显规律性. 不同的是, Ti 在岩体的围岩中有明显迁出,而在矿体围岩中则基本不变,表明 Ti 在弱蚀变条件下较稳定,而强蚀变时则活化迁移.

如上所述,热液蚀变过程确实迁出了 Si, Na, Mg 等部分主量元素,其中以 Si 的迁移为主.

利用 Ague^[9]建立的关于岩石在变质或蚀变过程中体系质量迁移的定量计算方法的结果表明(以 Zr 为参照元素),热液蚀变造成千枚岩总体质量损失为 21.96%~30.86%,即主元素迁出而导致的

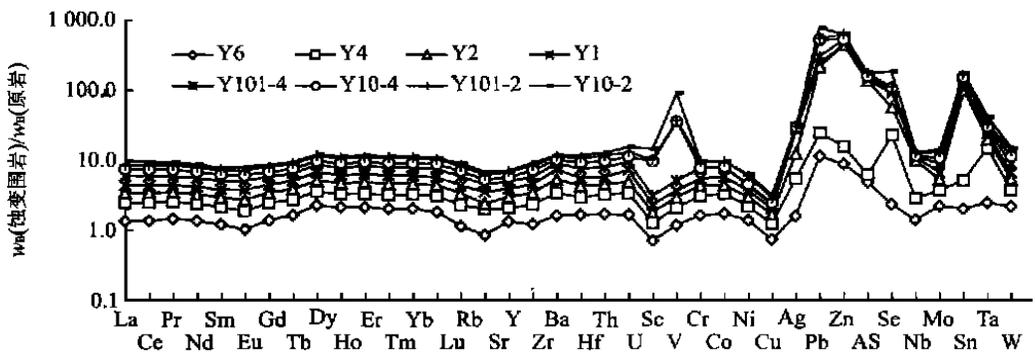


图 3 银山矿床蚀变围岩以原岩标准化的微量元素分布曲线

Fig. 3 Average original rocks normalized diagram of REE and other trace elements in altered wallrock in Yinshan deposit

表1 银山矿床岩体、矿石及围岩的元素组成及部分计算参数值

Table 1 Element compositions of ores, phyllite and intrusion in Yinshan deposit

原岩(3)	Y7	Y6	Y5	Y4	Y3	Y2	Y1	蚀变 岩体(3)	新鲜 岩体(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-1	Y101-k	Y10-k	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4	石英(3)		
La	29.34	40.44	39.56	34.04	32.44	33.72	28.33	28.23	58.04	33.15	45.51	36.59	33.69	30.48	7.70	0.80	19.22	32.40	34.18	42.88	0.34
Ce	63.83	98.31	86.95	73.79	71.08	69.43	62.00	58.35	109.52	62.64	99.96	83.47	74.64	66.92	17.21	1.34	42.77	58.79	71.42	88.29	0.63
Pr	7.29	12.61	10.64	8.59	8.00	7.89	6.84	6.72	11.31	5.86	11.13	9.24	8.36	7.28	1.79	0.06	4.86	6.02	7.89	9.98	0.07
Nd	30.45	50.15	41.90	35.67	30.82	32.21	26.56	27.12	43.04	23.34	43.63	37.51	33.42	27.81	6.62	0.25	20.11	21.44	31.38	39.23	0.14
Sm	6.64	9.10	8.04	7.07	6.29	7.16	5.47	5.56	7.65	3.76	8.45	7.96	7.02	5.59	1.43	0.08	3.91	3.67	6.24	7.50	0.05
Eu	1.73	1.86	1.79	1.65	1.49	1.48	1.45	1.85	2.73	1.29	2.34	1.51	1.88	1.52	0.67	0.07	1.18	1.38	1.55	1.70	0.03
Gd	5.49	8.12	7.61	6.48	5.68	5.94	5.33	5.53	7.70	2.68	7.16	7.98	6.53	5.45	1.54	0.07	4.15	3.09	5.62	5.31	0.04
Tb	0.73	1.15	1.19	0.92	0.79	0.76	0.83	0.88	1.33	0.42	1.05	1.25	1.01	0.89	0.24	0.02	0.64	0.35	0.84	0.71	0.01
Dy	3.28	6.82	7.38	5.38	4.32	3.69	4.96	5.08	7.86	1.44	5.92	7.63	6.04	5.53	1.46	0.11	4.02	1.87	4.70	3.82	0.07
Ho	0.71	1.36	1.51	1.03	0.81	0.69	1.04	0.98	1.45	0.34	1.23	1.45	1.25	1.20	0.34	0.01	0.83	0.34	1.00	0.83	0.01
Er	2.12	4.00	4.51	2.91	2.55	2.23	3.26	3.23	3.79	0.89	3.96	4.19	3.66	3.84	0.97	0.04	2.63	0.99	3.23	2.40	0.06
Tm	0.33	0.58	0.66	0.45	0.37	0.39	0.49	0.47	0.54	0.23	0.59	0.60	0.56	0.57	0.15	0.01	0.40	0.15	0.53	0.39	0.01
Yb	2.44	4.37	4.96	3.10	2.95	2.96	3.34	3.42	3.42	1.24	4.24	4.86	4.22	4.21	1.02	0.05	3.17	1.08	4.17	3.16	0.07
Lu	0.37	0.61	0.67	0.43	0.46	0.47	0.49	0.49	0.44	0.26	0.64	0.66	0.59	0.59	0.14	—	0.43	0.14	0.66	0.46	0.01
Rb	154.75	155.91	174.44	147.42	172.68	181.93	161.75	156.16	258.82	137.51	219.32	223.66	189.94	170.98	42.59	1.25	144.07	116.39	200.33	179.39	55.00
Sr	156.77	148.57	132.91	113.36	177.89	171.93	64.10	168.70	123.63	326.35	155.93	16.71	132.73	92.21	22.65	3.24	55.43	91.42	72.04	121.59	130.54
Y	29.62	35.36	39.16	26.95	21.45	18.19	27.04	26.76	36.79	8.01	31.58	36.67	32.86	31.91	8.32	0.56	21.17	9.255	27.29	20.62	3.20
Zr	168.56	243.78	239.11	218.21	219.52	228.23	219.58	215.98	208.32	186.15	239.78	246.65	223.61	255.84	56.77	2.11	179.89	146.11	354.09	280.56	83.33
Ba	394.24	695.49	635.47	815.36	698.34	589.19	758.55	810.47	513.38	687.44	632.21	652.92	420.81	642.35	142.04	—	515.50	173.30	622.54	476.94	247.98
Hf	5.34	8.06	8.85	6.05	6.96	7.56	7.08	6.61	8.76	5.70	10.50	8.50	8.58	8.39	1.99	0.06	5.45	4.65	10.95	8.94	3.50
Th	7.58	12.88	12.91	8.64	11.46	12.59	9.80	9.53	12.62	15.28	16.55	14.85	14.19	12.55	2.95	0.11	5.19	9.41	11.74	12.99	6.11
U	1.58	2.50	2.62	1.94	2.73	4.04	2.46	3.67	9.94	11.43	3.59	3.29	2.96	2.67	0.55	0.03	1.55	3.63	3.43	2.71	4.57
Sc	31.82	17.98	22.60	13.42	17.37	18.32	16.68	16.27	9.85	11.13	24.17	23.99	20.38	21.29	4.75	2.90	108.34	132.71	173.42	206.64	/
V	85.23	113.14	136.82	62.79	122.96	139.97	108.40	87.61	95.54	109.23	194.03	164.41	157.30	131.61	36.74	1.08	1.02	0.93	0.99	0.97	/
Cr	70.54	96.04	121.30	114.63	111.76	134.20	75.41	95.52	128.05	125.31	150.67	123.21	115.05	121.56	50.44	2.71	0.90	2.12	0.794	0.79	/
Co	16.47	16.92	22.74	10.81	12.73	13.12	13.13	11.73	5.01	9.45	10.45	24.40	22.18	18.06	16.95	5.83	2.99	5.37	3.33	3.48	/
Ni	53.91	35.81	39.60	10.97	26.49	19.46	24.46	18.02	5.12	9.88	14.49	34.99	22.84	37.19	17.56	9.83	3.51	17.33	4.75	7.87	/
Cu	46.82	91.61	74.49	223.44	179.42	407.78	326.57	690.97	461.97	489.44	82.25	82.03	49.17	23.76	2131.91	6.38	3.03	12.18	3.84	6.28	/
Ag	0.14	0.57	1.60	15.58	1.82	2.93	26.46	3.13	1.99	5.88	8.89	9.18	3.27	5.03	80.67	33.32	33.03	31.46	32.34	31.39	/
Pb	17.46	50.41	152.29	786.23	116.75	43.41	734.46	163.54	142.55	27.11	964.63	998.74	781.60	998.98	/	/	0.33	0.39	0.29	0.21	/
Zn	98.66	136.40	467.26	845.33	129.68	47.06	654.67	320.93	109.86	162.27	850.44	879.22	650.67	640.50	/	/	25.42	27.54	27.29	24.84	/
As	21.12	15.53	48.76	560.00	422.69	679.61	702.33	730.87	794.84	775.84	192.74	871.94	93.37	261.99	9982.06	9764.82	147.26	825.40	110.97	119.25	/
Se	5.13	4.79	1.23	7.15	6.75	7.20	3.34	4.65	35.45	5.87	5.86	4.39	1.913	2.41	5.09	3.80	4.41	1.39	3.50	0.87	/
Nb	7.61	11.99	16.71	8.90	11.21	11.60	12.36	9.63	15.13	14.77	16.69	22.24	16.14	13.60	3.40	0.06	9.49	9.19	17.28	14.49	/

表1

原岩(3)	Y7	Y6	Y5	Y4	Y3	Y2	Y1	蚀变 岩体(3)	新鲜 岩体(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-2	Y101-1	Y10-k	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4	石英(3)		
Mo	0.51	0.95	0.72	2.54	1.06	0.54	0.50	0.75	1.06	1.13	0.58	6.75	0.98	0.40	0.67	0.21	0.87	1.30	0.96	0.65	/
Cd	0.48	0.33	0.96	59.52	1.47	0.47	44.95	0.61	0.50	2.28	5.67	15.59	4.79	7.33	608.20	427.88	1.70	3.02	4.24	19.79	/
Sn	3.98	7.79	9.71	15.11	49.12	15.98	19.72	15.53	16.33	21.79	14.91	34.64	10.89	49.41	25.45	100.93	8.18	33.10	11.25	9.41	/
Ta	0.52	0.82	1.12	0.60	0.78	0.80	0.89	0.61	0.95	0.90	1.14	1.26	1.08	0.97	0.24	0.002	0.58	0.75	1.25	1.30	/
W	2.79	1.50	3.68	13.46	71.02	50.43	15.94	24.73	15.68	140.00	14.64	2.87	12.30	6.24	4.87	1.41	5.70	8.80	16.95	8.14	/
ΣREE	154.75	239.48	217.37	181.51	168.05	169.02	150.39	147.91	258.82	137.54	235.81	204.90	182.87	161.88	41.28	2,911,108.32	131.71	173.41	206.66	1.54	7.87
L/Σ	24.89	21.08	16.58	22.07	22.49	23.68	16.32	15.82	27.10	47.71	21.23	16.18	16.62	14.39	14.61	24.26	13.11	50.28	16.86	28.14	7.87
δ(Ce)	1.00	1.02	0.98	0.99	1.01	0.97	1.02	0.97	0.95	0.99	1.02	1.04	1.02	1.03	1.06	1.08	1.02	0.93	0.99	0.97	0.92
δ(Eu)	0.86	0.65	0.70	0.74	0.75	0.68	0.82	1.02	1.09	1.19	0.90	0.58	0.84	0.84	1.39	2.82	0.90	1.23	0.79	0.79	2.00
(La/Sm) _n	2.27	2.55	2.55	2.46	2.66	2.29	2.67	2.47	3.37	3.93	2.79	2.47	2.51	2.82	2.84	3.95	2.58	3.77	2.70	2.77	2.97
(La/Yb) _n	6.97	5.36	4.62	6.36	6.37	6.60	4.91	4.78	9.83	15.49	6.22	4.36	4.63	4.19	4.37	9.27	3.51	17.38	4.75	7.86	2.81
(Ce/Yb) _n	5.87	5.05	3.93	5.34	5.41	5.26	4.17	3.83	7.19	11.34	5.29	3.85	3.97	3.57	3.79	6.01	3.03	12.21	3.84	6.27	2.02
SiO ₂	63.90	51.96	51.04	59.88	60.58	62.48	63.97	67.36	65.41	69.18	46.83	57.03	57.00	58.50	18.92	5.40	5.50	60.04	57.03	52.00	2.02
TiO ₂	0.82	0.30	0.37	0.57	0.001	0.001	0.40	0.002	0.32	0.29	0.90	0.82	0.65	0.72	0.62	0.25	0.16	0.57	0.82	0.80	
Al ₂ O ₃	16.42	20.31	22.86	15.99	22.20	16.77	17.95	16.06	13.81	14.51	23.51	19.31	20.20	23.74	7.09	0.47	17.95	18.60	19.31	20.20	
Fe ₂ O ₃	1.54	4.33	4.74	4.48	5.63	7.26	1.10	5.39	6.87	1.45	5.80	3.60	4.20	2.50	10.85	1.61	7.71	2.54	3.60	3.56	
FeO	5.77	6.57	4.66	5.02	1.07	0.84	4.10	0.81	0.55	2.58	4.10	3.20	3.10	2.20	5.35	5.69	0.89	7.36	3.20	6.64	
MnO	0.10	1.49	1.26	0.45	0.03	0.02	0.01	0.01	0.12	0.22	1.17	0.98	1.08	0.04	0.15	3.68	0.02	0.53	0.98	1.19	
MgO	1.98	2.90	2.10	1.05	0.60	0.40	0.60	0.30	0.48	0.25	1.90	1.90	1.20	1.00	0.50	0.50	0.30	1.70	1.90	1.60	
CaO	0.50	0.90	0.60	0.32	0.20	0.40	0.50	0.20	0.05	0.87	0.70	0.70	0.61	0.60	0.30	0.20	0.60	0.60	0.70	0.73	
Na ₂ O	0.64	0.30	0.26	0.08	0.18	0.15	0.09	0.10	0.51	0.10	0.29	0.20	0.15	0.16	0.08	0.04	0.12	0.12	0.20	0.25	
K ₂ O	4.34	4.17	5.60	4.80	5.10	4.31	5.90	4.19	3.93	4.28	6.40	4.91	5.16	6.10	1.89	0.08	3.67	3.98	4.91	4.74	
P ₂ O ₅	0.10	0.08	0.25	0.50	0.001	0.002	0.12	0.001	0.17	0.13	0.03	0.02	0.11	0.001	0.36	0.001	0.002	0.03	0.02	0.10	
烧失量	3.52	5.92	5.97	6.30	3.88	6.97	4.50	4.90	7.56	5.56	7.82	7.04	6.07	4.05	8.13	0.10	2.70	3.92	7.04	8.04	
合计	99.63	99.23	99.71	99.44	99.47	99.60	99.24	99.32	99.78	99.42	99.45	99.71	99.53	99.61	99.93	99.33	99.62	99.99	99.71	99.85	

注:样品由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室分析,其中稀土及微量元素由激光分析,主量元素由李洪藩分析;表中主量元素单位:%,稀土及微量元素单位:10⁻⁶,其中Y101-k及Y10-k为两矿体的矿石样,Pb、S、Zn的元素质量分数分别为:Y101-k:12.13%,16.46%,17.10%;Y10-k:44.26%,17.61%,19.44%;L/H为Σw(LREE)/Σw(HREE)的缩写;"/"表示未测定;"-"表示低于检出限;括号内的数值为样品数。

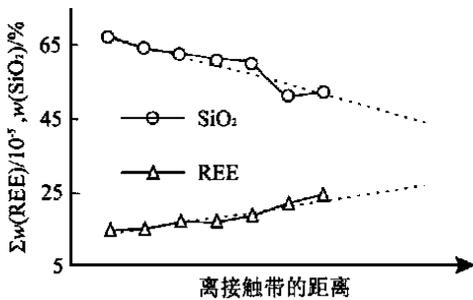


图 4 岩体及矿体蚀变围岩中 SiO_2 及 REE 质量分数的变化趋势

Fig. 4 Variation diagrams of SiO_2 and REE in altered sericite-phyllite around intrusion and ore bodies in Yinshan deposit

“浓缩”表现富集不超过 31%，而 69% 以上的升高效应由其他原因造成。

3.1.2 微量元素与参考元素的比值变化特征 热液蚀变过程中微量元素的活化有两种可能的机制^[8]：一是热液与矿物之间的离子交换；二是含微量元素的矿物的溶解。前者取决于元素在矿物中的扩散速率，而元素的扩散速率极低，因而，离子交换不可能是微量元素活化的主要机制，而应是后者。但不论是哪一种机制，因不同元素具有不同的地球化学性质，必然地表现出不同的活动性，结果将导致活动的微量元素的比值在蚀变前和蚀变后是变化的。

我们计算了微量及稀土元素与 Zr 的比值。选择 Zr 作为对比标准是因为：(1) 可以确认 Zr 在本矿床的热液蚀变过程中活动性最小；(2) Zr 与 REE 之间的地球化学性质差别大，可借以对比不同 REE 之间的相对活动性。(3) 已知所研究的岩石体系中 Zr 的相对质量分数较高，检测精度较高。

计算显示， $w(\text{Rb})/w(\text{Zr})$ 比值变化很小(图 5a)，表明蚀变过程中 Rb 基本不活动，可能是因为 Rb 主要赋存于含 K 矿物中，而绢云母千枚岩中含 K 矿物主要是绢云母，其主要发生热液重结晶作用无化学成分大的改变，Rb 无明显的活化迁移。 $w(\text{Sr})/w(\text{Zr})$ 比值在蚀变围岩中较原岩降低(图 5a)，表明有明显的迁出。一般认为 Sr 主要以替代 Ca 形式出现于斜长石中，但在银山矿床其赋存状态未明。 $w(\text{Ba})/w(\text{Zr})$ 比值明显增大(图 5a)，显示 Ba 有较大的带入，这可能与本区出现重晶石化有关，在前人的研究中^[6] 偶见重晶石化。可见，本矿床中大离子亲石元素(LIL)由于其主要寄主矿物相在蚀变过程中的变化不同而显示了很不一致的行为特

征，这一点与很多实例中 Rb, Sr, Ba 同时表现为活动性明显不同。

Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta 与 Zr 的比值则变化甚微(图 5c)，表明这些元素在本矿床的热液蚀变中表现为活动性极小或不活动。 $w(\text{Y})/w(\text{Zr})$, $w(\text{Sc})/w(\text{Zr})$ 比值较原岩明显降低(图 5c)，表明它们在热液蚀变过程中被活化迁出。

成矿元素 Cu, Pb, Zn, Ag 和 Sn 与 Zr 的比值较原岩的相应比值显著地增大(图 5b)，表明热液蚀变带入了这些成矿元素，这与上文提到的引起围岩蚀变的热液与成矿流体是同一流体体系的认识相一致。

稀土元素中除靠近接触带的样品外，重稀土(HREE；包括 Gd-Lu)与 Zr 的比值普遍有所升高(图 5a)，而轻稀土(LREE，此处不包括 Eu)与 Zr 的比值则较原岩普遍有所降低(图 5a)，造成这种现象有两种可能的原因：一是岩石的 REE 出现了轻稀土的选择性活化迁移；二是流体带入了 REE，其 REE 特征导致了原岩 REE 特征的变化。

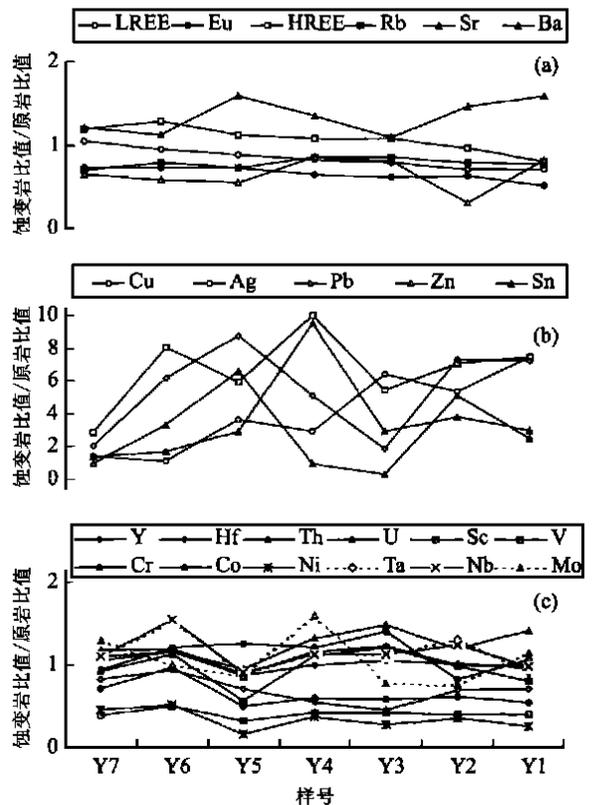


图 5 以原岩的 $w(\text{REE})/w(\text{Zr})$ 值标准化的蚀变围岩中 $w(\text{REE})/w(\text{Zr})$ 值的变化趋势

Fig. 5 Average original rocks normalized diagram of $w(\text{REE})/w(\text{Zr})$ of altered wallrock in Yinshan deposit

关于轻稀土选择性活化迁移的可能性, 上文已指出, 离子交换不可能成为稀土元素活化的主要机制, 而本矿床的蚀变作用过程中矿物分解的规模极小, 因此, 即便是因极少量矿物的分解而出现了轻稀土的选择性活化迁移, 它不可能是造成轻稀土与 Zr 比值普遍下降的主要因素. 因而流体 REE 的加入应是主要因素, 下一节的讨论将证实流体的 REE 特征可导致这种变化.

Eu 与 Zr 比值则一致地表现为所有蚀变围岩样品均下降, 并且 Eu 的负异常亦降低. 导致这种现象亦有两种可能的因素: 一蚀变过程导致 Eu 的选择性活化迁移; 二是流体带入的 REE 具有更低的 Eu 负异常.

3.2 热液的稀土元素特征及其对蚀变岩的影响

石英具稳定的架状型晶体结构, 稀土元素不可能以类质同象混入形式进入石英晶格中^[10]. 因而, 石英中的稀土元素应主要赋存于其中的流体包裹体内^[11, 12]. 显然, 石英的稀土元素特征可近似地反映石英沉淀时流体的稀土元素特征. 上文已指出, 银山矿床矿石中的石英与金属硫化物共生. 因此, 矿石中石英的稀土元素特征应反映成矿流体的稀土元素特征.

表 1 显示矿石中石英的 REE 显示微弱的轻稀土富集, $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 比值为 8.58; $w(\text{Ce})/w(\text{Yb})$ 比值为 2.18, 远远低于绢云母千枚岩、岩体. 并且, 显示 Eu 具强烈的正异常特征, $\delta(\text{Eu})$ 值高达 2.0.

因此, 参与蚀变作用的热液具有 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 比值低、强烈的 Eu 正异常的稀土特征. 流体 REE 的加入造成了蚀变围岩出现如上文所见到的 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 值较原岩降低的现象.

但是, 流体 REE 的加入不可能引起蚀变围岩中 Eu 值的下降及其负异常的扩大. 因此, 蚀变围岩中 Eu 值的降低及负异常的扩大只能用岩石的选择性活过来解释. 根据前人的研究^[13], 银山矿床的成矿流体是一偏酸性 ($\text{pH}=4\sim 5.37$, 均值为 4.87) 及还原性 ($E_h = -1.12 \text{ V}$) 流体. 据 Bau^[14] 的理论研究, 类似这种条件下流体中有利于 Eu 以更具活动性的 Eu^{2+} 形式出现, Campbell 等^[8] 的研究表明, Eu^{2+} 比 Eu^{3+} 具更大的迁移性, 也比其他三价 REE 更易活化迁移. Lipin 等^[15] 综合前人的研究成果后指出, Eu^{2+} 的性质和行为与其他三价稀土元素有显著差异, 它的行为特征与 Sr 非常相似. 据此, 尽管银山矿床在热液蚀变过程其他稀土元素出现选择性活化的

可能性不大, 但 Eu 的选择性活化迁移则是可能的. 因此, 笔者认为, 是热液蚀变作用造成了 Eu 活化迁出, 从而导致如上所述的蚀变围岩的 Eu 质量分数的降低和 Eu 负异常扩大.

3.3 岩体及矿体接触带蚀变围岩 REE 质量分数低的原因

镜下观察显示, 靠近矿体的蚀变围岩中有大量微米级的石英细脉或石英+硫化物细脉分布. 此外, 以分散状的石英更粗更多. 远离矿体则石英细脉减少且脉幅变细, 分散状的石英也变得细且稀. 因此, 岩体和矿体的接触带及其附近的蚀变围岩的 REE 偏低的现象实际上是石英、硫化物的“稀释”作用造成的一种表观亏损现象. 同时, 由于多期次热液的强烈淋滤蚀变, 也不可避免地会造成稀土尤其是轻稀土的部分流失, 图 5 也显示了这一点.

3.4 热液成矿作用 REE 特征的找矿意义

如上所述, 银山矿床显示出矿体规模愈大, 靠近矿体围岩的 REE 总量降低更为显著. Whitford 等^[16]、Ganzeyev 等^[17] 和 Arvanitidis 等^[18] 亦曾发现类似的现象, 因此, 这种现象可能具有一定的代表性. 从表 1 的分析数据可以看出, 成矿元素的变化大且复杂, 而 REE 的变化则显示相当稳定的规律性. 因此, 蚀变围岩的 REE 特征可能是矿区外围找矿或生产探矿的一种有用的找矿标志. 诚然, REE 作为一种找矿标志的现实意义如何, 尚待进一步的研究来验证.

4 结论

(1) 银山矿床围岩热液蚀变导致 $\Sigma w(\text{REE})$ 普遍升高, 其中 $\Sigma w(\text{REE})$ 的总升幅中有 31% 以下是由岩石体系的质量迁移 (主量元素淋失) 造成的表观浓缩现象, 而其余 69% 以上的增幅则是因流体带入了 REE. 岩体及矿体的接触带及其紧邻的蚀变围岩的 REE 含量明显偏低, 主要是含大量石英、硫化物等矿物而被稀释, 是一种表观亏损现象, 同时可能因多期次流体的淋滤而造成 REE, 尤其是 LREE 的部分流失.

(2) 热液具有 $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ 比值低、强烈的 Eu 正异常的特征. 流体 REE 的带入造成蚀变围岩较原岩轻重稀土比值降低. 围岩蚀变过程中, Eu 因被还原成更易活动的 Eu^{2+} 而被选择性地活化迁出, 导致蚀变岩的 Eu 负异常扩大.

(3)Rb, Sr, Ba 等表现出不一致的地球化学行为,是缘于其主要寄主矿物的变化特征不同; Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta 与 Zr 表现为不活动或弱活动性;成矿元素 Cu, Pb, Zn, Ag 和 Sn 等被大量带入; Y, Sc 被活化迁出。

野外工作得到银山矿床地测科全体成员的大力协助,在此致以诚挚的谢意!

参考文献:

- [1] 叶庆同. 赣东北铅锌矿床成矿系列与成矿机理[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1987. 1—114.
- [2] 郝正平. 江西银山多金属矿床的矿化分带[J]. 矿床地质, 1988, 7(3): 3—13.
- [3] 华仁民. 江西银山铜铅锌矿化机制的讨论[J]. 矿床地质, 1987, 6(2): 90—96.
- [4] 张德会. 银山矿床成矿作用时空特征及矿床成因讨论[J]. 矿床地质, 1997, 4: 298—307.
- [5] 张理刚. 江西银山(铜)铅锌银矿床水—岩体系氢氧同位素研究[J]. 地质学报, 1996, 1: 48—59.
- [6] 中国有色金属工业总公司江西地质勘察局《江西银山铜铅锌金银矿床》编写组. 江西银山铜铅锌金银矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1996. 1—380.
- [7] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507—513.
- [8] Campbell I H, Leshner C M, Coad P, et al. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn-sulfide deposits [J]. *Chem Geol*, 1984, 45: 181—202.
- [9] Ague J J. Evidence for major mass transfer and volume

strain during regional metamorphism of pelites [J]. *Geology*, 1991, 19: 855—858.

- [10] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 6—215.
- [11] Rossman G R, Wei 's D, Wasserburg G J. Rb, Sr, Nd and Sm concentration in quartz [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2325—2329.
- [12] Norman D I, Kyle P R, Baron C. Analysis of trace elements including rare earth elements in fluid inclusion liquid [J]. *Econ Geol*, 1989, 84: 162—166.
- [13] 林德松, 何国朝. 江西银山矿床矿物包裹体研究[J]. 1993, 17(3): 50—58.
- [14] Bau M. Rare-earth elements mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chem Geol*, 1990, 93: 219—230.
- [15] Lipin B R, Mckay G A. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements [M]. Washington: Mineralogical Society of America, 1989. 201—225.
- [16] Whitford D J, Korsch M J, Porritt P M. Rare-earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposits at Que River, Tasmania, Australia [J]. *Chem Geol*, 1988, 68: 105—119.
- [17] Ganzeyev A A, Sotskav Y P, Lyapunov S M. Geochemical specialization of ore-bearing solutions in relation to rare-earth elements [J]. *Geochem Int*, 1984, 20: 160—164.
- [18] Arvanitidis N D, Richard D T. An evaluation of lanthanide geochemistry in ore petrology [J]. *Miner Wealth*, 1986, 46: 21—28.

GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS DURING ORE-FORMING PROCESSES IN YINSHAN DEPOSIT

Ling Qicong^{1,2}, Liu Congqiang¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Detailed studies have been conducted of the trace elements in ores, wallrocks of intrusion and orebodies in the Yinshan deposit. It is shown that \sum REE increased in all samples but those close to the intrusion and orebodies decreased. Altered wallrocks are characterized by lower $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ ratios and depleted in Eu compared with their fresh counterpart. It is suggested by calculation that less

much. While E·D·Weinberg expanded the G·Bertrand law and further revealed that certain quantity of manganese may allow some bacteria to grow well but may not be suitable for them to produce bacteriophage. Biologic vital double threshold element content and its physiological effect can be expanded to different hydrogeochemistry zones in hydrogeologic unit. In elements lixiviated (leached), transferred strongly hydrogeochemistry zone, biologic physiological effect and element content show negative correlativity. In elements enrichment, lixiviated, concentration by evaporation hydrogeochemistry zone and environment polluted by some elements superfluous, biologic physiological negative effect and element content show positive correlativity, between them which above is the element content fitting zone. Take the Lishi-Liulin hydrogeologic unit of Shanxi Province as an instance; The lack of selenium, iodine and fluorine in the hydrochemistry zone with element leaching and loss causes KBD, IDD, and tooth decay, which is in a negative correlativity with element content, respectively. While in the element lixiviation and enrichment zone, fluorine is superfluous. As a result, endemic fluorosis occurs and its sick rate shows positive correlativity with content.

Key words: optimum nutrition law; hydrogeochemistry zone; physiological negative effect; double threshold element.

* * * * *

(上接 480 页)

than 31% of the increment of REE is caused by mass transfer and the other is responsible for the addition of REE into the rock from hydrothermal fluid that caused rock alteration. The acting hydrothermal fluid was characterized by low $w(\text{LREE})/w(\text{HREE})$ ratio with strong positive anomaly. The reductive state of the hydrothermal fluid resulted in the loss of Eu by returning Eu^{3+} into more mobile Eu^{2+} . In other trace elements, Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta, Zr and Rb showed immobility, Y, Sc and Sr were carried off while Cu, Pb, Zn, Ag, Sn and Ba were introduced into altered wallrocks by hydrothermal fluid during hydrothermal alteration.

Key words: trace elements; geochemistry; hydrothermal alteration; metamorphic phyllite; Shuangqiaoshan Group; Yinshan deposit.