

甘肃石青铜矿区稀土元素地球化学特征及意义

田光礼¹, 陈守余^{1,2}, 覃伟¹, 董凯¹, 陈俊霖¹

(1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 石青铜矿区处于北祁连褶皱带东段,与著名的白银大型矿田组成白银-石青铜多金属成矿亚带。文章对石青铜矿床不同类型的含矿围岩及矿石进行了稀土元素特征的对比研究,分析认为:(1)区内含矿围岩的稀土配分模式与白银厂相似,基性岩由板块俯冲环境下地幔楔部分熔融产生,并有地壳混染,酸性岩则为基性岩浆分异并混染了地壳物质的产物,成矿与成岩物质具有一定的继承性和同源性;(2) δEu 和 δCe 特征表明,石英脉型多金属矿石的成矿流体和物质主要来源于高温还原性质的岩浆热液,而浸染型矿石的形成可能与海底热液对流循环成矿作用相关;(3)无矿石英脉与基性岩关系密切,其可能来源于氧化条件下基性岩中的硅质淋滤和再沉淀;(4)无矿石英脉与多金属矿化石英脉的Eu异常明显不同,前者为负Eu异常而后者为正Eu异常,即Eu异常可以作为石英脉含矿性评价的地球化学标志。

关键词: 稀土元素;地球化学;成矿流体;石青铜地区;甘肃省

中图分类号: P618.2;P618.4 **文献标识码:** A

0 引言

稀土元素作为具有相似地球化学行为的元素组,在成矿物质来源、成矿过程和成矿流体演化示踪、成矿类型和成矿种属判别以及找矿标志确定等方面得到了广泛应用^[1]。虽然稀土元素具有相似的地球化学性质,但在外界环境发生变化时部分元素又表现出各自的分馏特性,产生不同的稀土元素分异型式,所以可以借助其相似性和分异性来示踪矿化过程^[2];研究矿石矿物及不同地质体稀土元素组成特征和分配型式,还可以判断成矿环境和成矿物化条件^[3]。特别是近年来随着稀土元素测试精度的提高,利用矿石微量稀土研究和恢复成矿机理与过程成为可能^[4]。

石青铜处于北祁连加里东褶皱带东段,与著名的白银大型矿田组成白银-石青铜多金属成矿亚带。两者同处于同一裂谷火山成矿带上,受同一基底断裂控制,产生相似的火山岩及沉积岩系,并且有着相似的地质背景和成矿条件。矿区可划分为三个含矿带:方山成矿带(产方山矿床)、燕麦沟成矿带(产燕麦沟矿点)和平顶山隐伏矿化带。自上世纪50年代以来,前人对石青铜地区进行了大规模的地质调查和找矿工作,圈定了火山岩系的分布,大致查明了区域地质成矿条件;将其与白银矿区进行了对比,初步认定石青铜地区具有形成与白银矿田相似的大、中型矿床的基础条件^[5-6];并建立了两类矿床的地质模型,认为矿床成因类型和白银矿区一样属火山成因块状硫化物(VMS)矿床^[7]。虽然前人对区内矿床地质特征、成因类型等方面做了一些工作,但总体来说,对石青铜矿床的研究程度却很低,尤其

收稿日期: 2017-02-24; **责任编辑:** 王传泰

基金项目: 中国地质调查局“甘肃省白银厂影响找矿突破的关键地质问题及找矿预测研究”项目(编号:12120114050101)资助。

作者简介: 田光礼(1992—),男,硕士研究生,研究方向矿产普查与勘探,主要从事区域地质矿产调查研究工作。通信地址:湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,中国地质大学(武汉)资源学院;邮政编码:430074;E-mail:1782411481@qq.com

通信作者: 陈守余(1956—),男,教授,博士研究生导师,长期从事矿产综合勘查与定量评价的教学与科研工作。通信地址:湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,中国地质大学(武汉)资源学院;邮政编码:430074;E-mail:45321870@qq.com

是对矿床内部与火山或岩浆热液体系相关的成矿作用(如与石英脉在空间上紧密相关的脉状-层状铜铅锌多金属矿的成矿作用、类型划分等)却无人涉及,这为区域上 VMS 矿床的研究带来了缺陷。本文针对石青铜方山矿床,对不同的赋矿围岩和矿石类型进行了稀土元素地球化学的对比研究,探讨了石青铜成岩成矿物质来源和流体性质等,以期提高对该区矿床成因方面的认识,并为找矿评价提供一些依据。

1 区域地质背景

石青铜矿区大地构造位置属北祁连加里东褶皱带东段,根据板块理论综合分析,认为本区是一个早古生代弧-海沟体系的残体,属白银火山弧残体的组成部分之一。矿区地处北祁连东段中部火山岩带,东起白银厂,西经石青铜至永登中堡,火山岩为一套寒武纪富钠质的海相火山岩组合,岩石建造为细碧(玢)岩-(石英)角斑岩及成分相对应的火山碎屑岩。该带的酸性火山岩分布在白银厂、黑石山、二道湾和石青铜 4 个地区,构成走向呈 NW—SE,长约 60 km 的火山岩带,东部露最宽,约 14 km。其中石青铜寒武纪火山岩出露面积为 18 km²,也见细碧角斑岩,但总体沉积岩比例较大,含矿酸性火山岩呈厚层状的夹层产于大理岩中,产出石青铜浸染状硫化物型铜多金属矿床^[7-8](图 1)。

2 矿床地质特征

2.1 矿床和矿体特征

石青铜铜多金属矿区主要由方山含矿带(产方山矿床)、燕麦沟含矿带(产燕麦沟矿点)和平顶山隐伏矿化带组成,其中以方山含矿带为代表,直接含矿围岩为石英角斑凝灰岩,局部为细碧凝灰岩。方山含矿带位于矿区北部火山沉积第三旋回的下部层位,前人已圈出 182 条小型矿体,矿体产在该层底部的石英角斑凝灰岩中,矿带顶板是细碧凝灰岩、角斑凝灰岩,底板为大理岩,矿带长 2.6 km,宽 50~100 m,个别地段达 180 m。其中以 10—26 线之间的 26 号矿体最大,它由 33 个小矿体组成,占全区 Cu 资源量的 40%,规模一般长在 100~200 m,最长 400 m,最短 50 m,延深 50 m 左右,个别达 150 m,厚 1~4 m,个别达 10 余 m,矿体呈带状分布,在走向上及倾向上均有分枝复合现象;沿走向较稳定,而沿倾向不稳定,北东倾向。矿体多沿围岩劈理(层理)富集,二者产状一致,且劈理(层理)转折褶皱,矿体亦随之转折褶皱。矿石平均品位为: $w(\text{Cu})=0.82\%$ 、 $w(\text{Pb})=1.18\%$ 、 $w(\text{Zn})=1.86\%$ 、 $w(\text{S})=25.44\%$ 。

2.2 矿石特征

矿石以浸染状为主,有少量块状,赋矿围岩主要为浅灰白色石英角斑凝灰岩,局部赋矿围岩为灰绿色细碧凝灰岩(图 2a),千枚岩化硅化较强,其中可见星点状浸染状黄铁矿、黄铜矿,含量可达 10%(图 2b)。

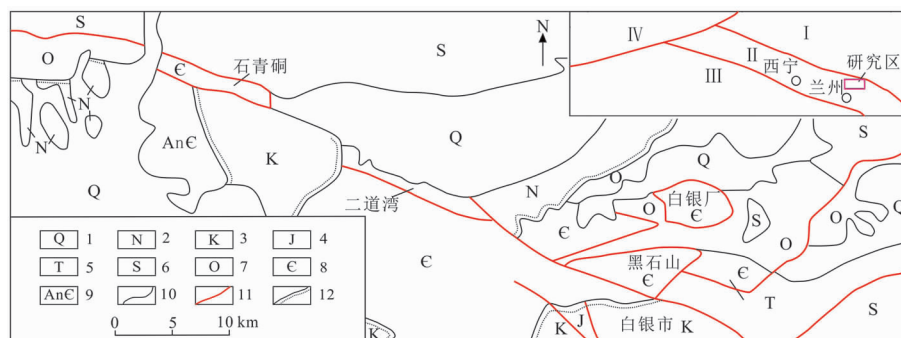


图 1 白银厂—石青铜火山岩带地质简图(据文献[7],修编)

Fig. 1 Geological sketch of the Baiyinchang-Shiqingdong volcanic rock belt

1. 第四系;2. 第三系;3. 白垩系砂岩;4. 侏罗纪砂页岩;5. 三叠纪砂岩;6. 志留系砂质板岩;
7. 奥陶纪火山岩;8. 寒武纪细碧角斑岩系;9. 前寒武纪皋兰群变质岩;10. 地质界线;11. 断层;12. 不整合
I. 华北陆块;II. 祁连造山带;III. 柴达木板块;IV. 塔里木板块

矿床内常见与石英脉在空间上紧密相关的铜铅锌多金属矿石,石英脉宽5~20 cm不等,呈似层状、脉状、透镜状近平行排列,与浸染型含矿围岩呈不整合产出,可见黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等金属硫化物沿石英脉两侧或石英脉裂隙中分布(图2c),肉眼可见细粒状结构、脉状穿插结构,呈共生块状集合体或网脉状、条带状、似层状构造,矿物层厚可达5~10 cm,局部浸染状构造(图2d)。因该类型矿石在矿床内分布广泛,金属硫化物含量高,同时伴生Au、Ag,本文将其作为一种重要的矿石类型,初步认定其为火山期后高温热液沿火山岩构造裂隙充填为主的石英脉型多金属矿石。

石英脉在石青铜矿床中与成矿关系密切,笔者注意到了矿床外围石英角斑凝灰岩或细碧凝灰岩中

大量发育的石英脉。它们均大致顺层展布,宽5~30 cm不等,局部石英脉集中发育合为一个带,大多破碎变形。其中酸性岩中的石英脉局部可见零星分布的细粒黄铁矿化,石英脉常见黄钾铁矾化或褐铁矿化(图2e);基性岩中石英脉发育不如酸性岩中密集,多为较纯净的乳白色,矿化现象不明显(图2f)。

2.3 围岩蚀变

石青铜矿床近矿围岩片理非常发育,蚀变强烈,以绢云母化、硅化、绿泥石化为主,次为碳酸盐化及黄铁矿化。含矿石英角斑凝灰岩中常见赤铁矿、黄钾铁矾、高岭土等次生蚀变,由含矿地段向外,蚀变强度逐渐减弱,形成分带。内带为无长石带,原岩经强烈蚀变已成为石英绢云千枚岩;向外依次为假象长石带、残斑片岩带、片岩带,然后过渡为原岩。

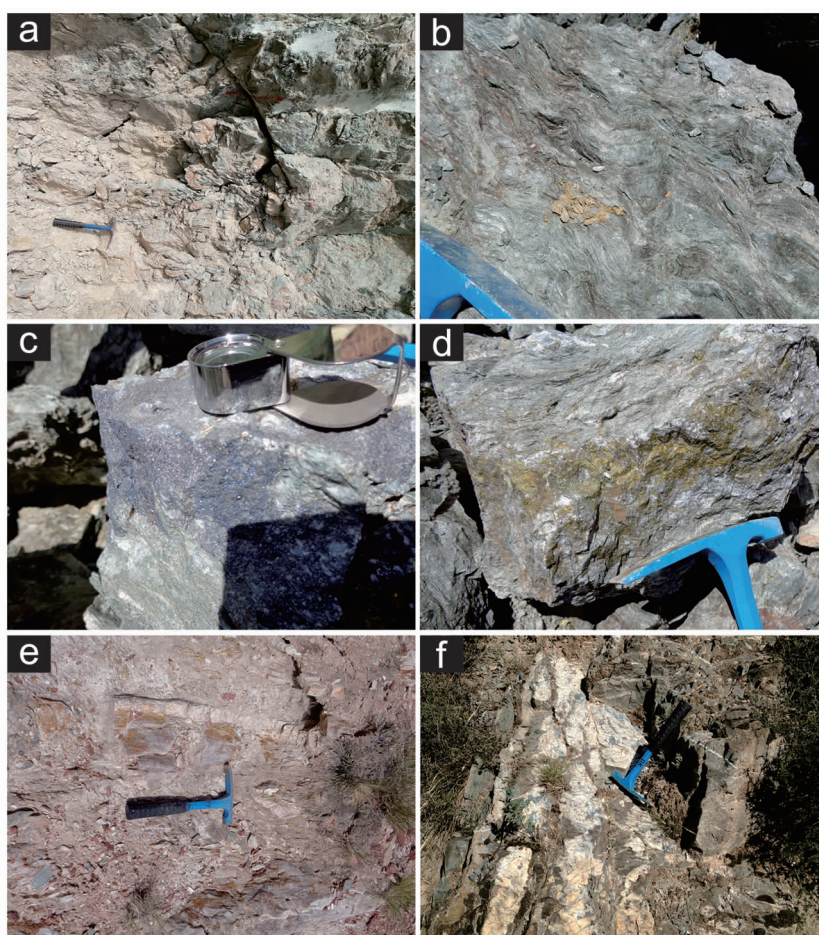


图2 石青铜矿床围岩及矿石特征

Fig. 2 Features of the wall rocks and ores in Shiqingdong deposit

- a. 灰绿色基性围岩;b. 基性岩中的浸染型矿石,硅化、片理化发育;
- c. 石英脉型方铅矿、闪锌矿矿石;d. 网脉状黄铜矿矿石,局部浸染状;
- e. 酸性岩中的蚀变矿化石英脉;f. 基性岩中的无矿化石英脉

3 样品采集处理和分析结果

为了探讨石青矿床有关的成岩成矿作用,在方山矿床及外围不同地段系统采集了不同类型的矿石和赋矿围岩,围岩样品尽量选择无蚀变或蚀变较弱的岩石露头,以保证样品的有效性。并在石青矿床外围基性火山岩中采集了部分无矿化现象的纯净石英脉,便于与矿床中与铜多金属矿化相关的石英脉进行对比研究。

样品在室内镜下综合研究的基础上,进一步挑

选具有代表性的围岩和矿石类型,最终选取了 15 件样品共 5 组进行稀土元素分析,并将矿床中细碧凝灰岩赋矿的浸染状矿石定为基性岩中的浸染型矿石(石英角斑凝灰岩赋矿的矿石类型已有大量研究,本文故不涉及),将两种赋矿围岩定为基性岩和酸性岩。5 组样品分别为①基性岩、②酸性岩、③基性岩中的浸染型矿石、④石英脉型多金属矿石、⑤无矿石英脉。样品经过洗涤、烘干后先破碎再加工到 200 目,每个样重约 100 g。

样品测试由国土资源部郑州矿产资源监督检查中心完成,稀土元素含量通过 XSERIES2 电感耦合等离子体质谱仪进行测定,分析误差小于 5%。

样品分析结果及相关参数计算值,见表 1 所述。

表 1 石青矿床不同岩(石)稀土元素含量及参数表

Table 1 REE analysis and parameters for rocks and ores in Shiqingdong deposit

元 素	基性岩		酸性岩		基性岩中的浸染型矿石				石英脉型铜多金属矿石				无矿石英脉		
	SH4-14	SH1-33	SH4-12	SH3-18	SH2-39	B16-1-1	SH0-34	SPH6-27	B16-1-3	B16-1-5	B16-3-7	SH2-52	SH2-11	SH1-15	SH3-52
La	4.12	20.4	16.7	7.35	7.85	8.89	4.52	7.81	8.51	1.29	0.41	4.40	14.1	7.93	15.9
Ce	8.80	39.0	33.1	13.9	15.6	18.7	8.55	15.6	20.0	2.53	0.88	9.53	26.1	13.1	26.7
Pr	1.37	5.93	5.36	2.09	2.33	2.70	1.48	2.73	3.03	0.35	0.12	1.63	4.20	1.89	3.98
Nd	5.01	21.8	21.1	7.45	8.91	12.1	6.05	11.4	13.5	1.45	0.45	6.64	16.7	6.32	14.2
Sm	1.02	4.19	4.76	1.76	1.93	3.19	1.67	2.90	4.70	0.41	0.11	1.83	3.89	1.28	2.64
Eu	0.41	1.20	1.20	0.43	0.42	1.03	0.42	0.74	1.11	0.18	0.057	0.79	0.95	0.35	0.67
Gd	0.91	3.59	4.36	1.77	1.88	2.67	1.85	2.53	3.34	0.36	0.11	1.93	3.53	1.38	2.50
Tb	0.15	0.53	0.80	0.36	0.38	0.61	0.35	0.51	0.77	0.080	0.029	0.41	0.63	0.28	0.41
Dy	0.89	2.61	4.74	2.38	2.63	4.26	2.09	3.04	5.11	0.53	0.17	2.62	3.55	1.74	2.31
Ho	0.18	0.52	0.98	0.54	0.59	0.85	0.42	0.62	1.04	0.11	0.035	0.51	0.69	0.36	0.45
Er	0.52	1.43	2.96	1.73	2.02	2.43	1.20	1.78	2.96	0.30	0.093	1.36	1.88	1.03	1.23
Tm	0.098	0.25	0.59	0.40	0.44	0.39	0.23	0.32	0.50	0.048	0.016	0.24	0.34	0.19	0.23
Yb	0.52	1.39	3.32	2.57	2.68	2.38	1.32	1.64	3.14	0.33	0.10	1.29	1.86	1.11	1.25
Lu	0.083	0.22	0.54	0.46	0.45	0.39	0.21	0.23	0.52	0.052	0.017	0.19	0.29	0.17	0.21
Y	4.86	14.6	24.8	13.5	16.6	24.9	10.1	15.2	27.0	2.84	0.94	13.2	17.5	9.57	11.1
$w(\Sigma\text{REE})$	24.08	103.05	100.49	43.18	48.06	60.61	30.34	51.84	68.23	7.99	2.60	33.38	78.69	37.13	72.69
$w(\text{LREE})$	20.73	92.52	82.21	32.98	36.99	46.64	22.69	41.18	50.86	6.19	2.02	24.83	65.91	30.88	64.10
$w(\text{HREE})$	3.35	10.53	18.28	10.20	11.07	13.97	7.66	10.67	17.37	1.80	0.58	8.55	12.78	6.25	8.59
$w(\text{LR})/w(\text{HR})$	6.19	8.78	4.50	3.23	3.34	3.34	2.96	3.86	2.93	3.45	3.49	2.90	5.16	4.94	7.46
δEu	1.28	0.92	0.79	0.73	0.67	1.05	0.73	0.82	0.81	1.38	1.58	1.27	0.77	0.79	0.79
δCe	0.90	0.86	0.85	0.86	0.88	0.93	0.81	0.82	0.97	0.91	0.96	0.87	0.82	0.80	0.80
$w(\text{La})_N/w(\text{Sm})_N$	2.60	3.14	2.26	2.69	2.62	1.80	1.75	1.74	1.17	2.06	2.49	1.55	2.35	4.00	3.89
$w(\text{La})_N/w(\text{Yb})_N$	5.68	10.55	3.59	2.05	2.10	2.68	2.46	3.41	1.94	2.83	2.82	2.45	5.44	5.15	9.15
$w(\text{Gd})_N/w(\text{Yb})_N$	1.44	2.14	1.09	0.57	0.58	0.93	1.16	1.28	0.88	0.90	0.90	1.24	1.57	1.03	1.66
$w(\text{Sm})/w(\text{Nd})$	0.204	0.192	0.225	0.237	0.217	0.264	0.276	0.254	0.348	0.280	0.236	0.276	0.233	0.202	0.186
$w(\text{Sm})/w(\text{La})$	0.248	0.205	0.286	0.240	0.246	0.359	0.369	0.372	0.552	0.314	0.259	0.417	0.275	0.161	0.166
$w(\text{Tb})/w(\text{La})$	0.037	0.026	0.048	0.049	0.049	0.069	0.077	0.065	0.090	0.062	0.071	0.094	0.045	0.035	0.026
$w(\Sigma\text{La-Nd})$	80.13	84.54	75.88	71.32	72.07	69.99	67.89	72.40	66.03	70.27	71.46	66.53	77.61	78.79	83.63
$w(\Sigma\text{Sm-Ho})$	14.80	12.27	16.75	16.76	16.32	20.80	22.36	19.94	23.55	20.68	19.68	24.23	16.82	14.48	12.36
$w(\Sigma\text{Er-Lu})$	5.07	3.19	7.37	11.92	11.61	9.21	9.75	7.66	10.42	9.05	8.86	9.23	5.56	6.72	4.01

测试单位:郑州矿产资源监督检查中心;量单位: $w_B/10^{-6}$

4 稀土元素地球化学特征

从表1可见,基性岩的稀土元素含量变化大, $w(\Sigma\text{REE})=24.08\times 10^{-6}\sim 103.5\times 10^{-6}$; $w(\text{LR})/w(\text{HR})=6.19\sim 8.78$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=5.68\sim 10.55$,表明其轻、重稀土间分异明显,为典型的轻稀土富集型。 $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Sm})_{\text{N}}=2.6\sim 3.14$, $w(\text{Gd})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=1.44\sim 2.14$,反映其轻稀土元素内部有分异作用,而重稀土元素内部分异不明显。 $\delta\text{Eu}=0.92\sim 1.28$,具有弱负Eu异常或正异常; $\delta\text{Ce}=0.86\sim 0.9$,为弱负Ce异常。稀土元素配分模式为轻稀土富集的右倾型(图3a)。

酸性岩的稀土元素含量变化大, $w(\Sigma\text{REE})=43.18\times 10^{-6}\sim 100.49\times 10^{-6}$; $w(\text{LR})/w(\text{HR})=3.23\sim 4.5$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=2.05\sim 3.59$,表明其轻、重稀土间分异较明显,轻稀土相对较富集型。 $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Sm})_{\text{N}}=2.26\sim 2.69$, $w(\text{Gd})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=0.57\sim 1.09$,轻重稀土元素内部有分异作用,其中重稀土元素含量有升高趋势。 $\delta\text{Eu}=0.67\sim 0.79$,具有较明显的负Eu异常; $\delta\text{Ce}=0.85\sim 0.88$,为弱负Ce异常。稀土元素配分模式为轻稀土相对富集的右倾半“V”型(图3b)。

基性岩中的浸染型矿石的稀土元素含量中等,变化不大, $w(\Sigma\text{REE})=30.34\times 10^{-6}\sim 60.61\times 10^{-6}$; $w(\text{LR})/w(\text{HR})=2.96\sim 3.86$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=2.46\sim 3.41$,表明其轻、重稀土间分异较明显,为轻稀土富集型。 $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Sm})_{\text{N}}=1.74\sim 1.81$, $w(\text{Gd})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=0.93\sim 1.28$,显示样品轻稀土元素内部有分异作用,而重稀土元素内部基本上没有发生分异作用。 $\delta\text{Eu}=0.73\sim 1.05$,具有弱负Eu异常或无异常; $\delta\text{Ce}=0.81\sim 0.93$,为弱负Ce异常。稀土元素配分模式为轻稀土相对富集的右倾型(图3c),Eu及Ce异常均不明显的特征。

石英脉型铜多金属矿石的稀土元素含量变化较大, $w(\Sigma\text{REE})=32.60\times 10^{-6}\sim 68.23\times 10^{-6}$; $w(\text{LR})/w(\text{HR})=2.9\sim 3.49$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=1.94\sim 2.83$,表明其轻、重稀土间分异较明显,为轻稀土富集型。 $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Sm})_{\text{N}}=1.55\sim 2.49$, $w(\text{Gd})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}}=0.88\sim 1.24$,显示样品轻稀土元素内部有分异作用,而重稀土元素内部分异作用不明显。 $\delta\text{Eu}=0.81\sim 1.58$,除一个样品为弱负Eu异常外,其余均为正Eu异常; $\delta\text{Ce}=0.81\sim 0.97$,为

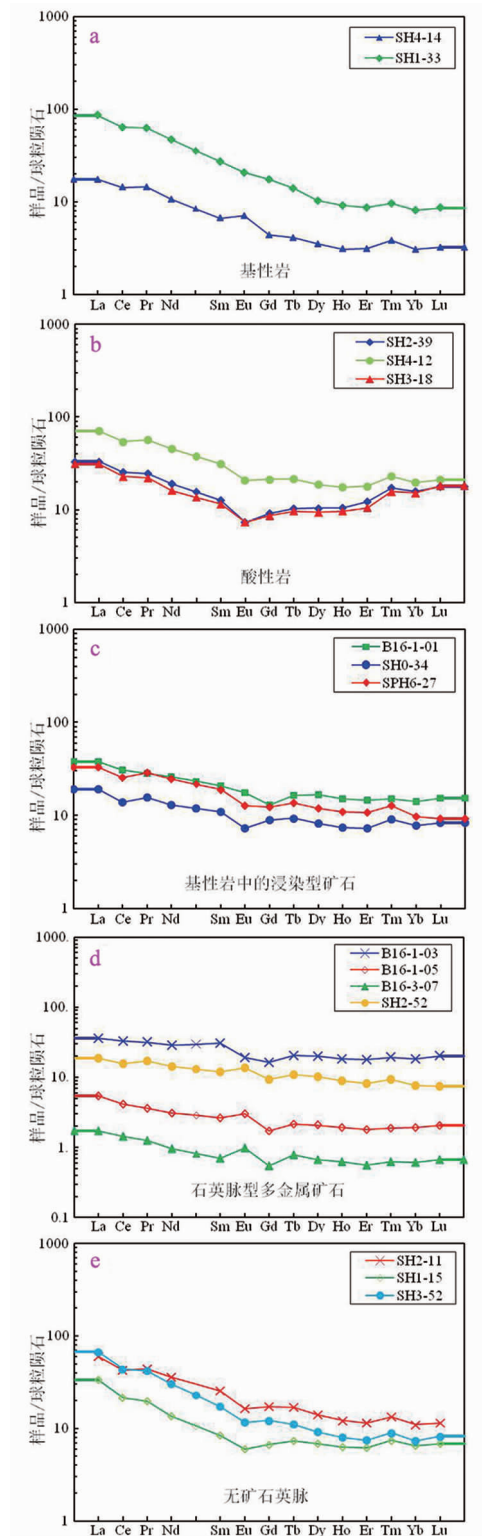


图3 不同岩(矿)石稀土元素配分模式

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of rocks and ores

弱负Ce异常。稀土元素配分模式为轻稀土相对富集的右倾型(图3d),弱Eu异常和不明显负Ce异常的特征。

表 2 白银矿田及外围火山岩稀土元素特征及其成因

Table 2 REE features and genesis of volcanic rocks in Baiyin ore field and its periphery

岩性	文献	地区	稀土特征	成因或来源	构造环境
基性岩	本文	石青铜	LREE 富集, 弱负 Eu 或正 Eu 异常, 弱 Ce 异常, $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.16 \sim 0.2$	板块俯冲, 地幔楔部分熔融, 地壳混染	陆缘岛弧
基性岩	蒋心明 ^[10]	大井子沟、黑石山	LREE 富集, 富钾细碧岩稀土总量大, 为弱负 Eu 异常, 其它细碧岩富 Eu; $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.21 \sim 0.33$	壳幔混合型, 大陆拉斑玄武岩	陆缘岛弧
基性岩	傅鹏 ^[11]	白银厂	$w(\Sigma\text{REE})$ 平均值 73.79×10^{-6} , LREE 富集, 弱负 Eu 或正 Eu 异常, 弱 Ce 异常, $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.14 \sim 0.42$	地幔楔部分熔融产生的岛弧拉斑玄武岩, 有地壳混染	陆缘岛弧
第Ⅲ旋回基性岩	杜泽忠 ^[12]	白银厂	LREE 富集, 弱负 Eu 异常或正 Eu 异常, 弱 Ce 异常	板块俯冲, 亏损地幔物质组成, 受到消减作用的影响	陆缘岛弧
酸性岩	本文	石青铜	$w(\Sigma\text{REE})$ 平均为 63.91×10^{-6} , LREE 较富集, 明显的 Eu 异常, 弱负 Ce 异常, $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.22 \sim 0.24$, Sm 元素以后 HREE 有抬高趋势	壳幔混合交代, 基性岩浆的分异	陆缘岛弧
酸性岩	蒋心明 ^[10]	石青铜	$w(\Sigma\text{REE}) = 60.76 \times 10^{-6}$, LREE 较富集, 负 Eu 异常, $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.21$	壳幔混合交代, 基性岩浆分异	陆缘岛弧
酸性岩	傅鹏 ^[11]	折火地区	$w(\Sigma\text{REE})$ 平均为 54.31×10^{-6} , LREE 富集, 弱负 Eu 异常, 弱负 Ce 异常	亏损的地幔源区部分熔融	陆缘岛弧
酸性岩	郭原生 ^[13]	白银厂	$w(\Sigma\text{REE})$ 较低, LREE 富集, 明显的负 Eu 异常	板块俯冲有关的地幔部分熔融, 有地壳混染	火山弧环境
第Ⅰ旋回角斑岩	杜泽忠 ^[12]	白银厂	LREE 较富集, 负 Eu 异常, 负 Ce 异常	基性岩的分离结晶作用, 新生地壳混染	陆缘岛弧

无矿石英脉的稀土元素含量中等, 变化不大, $w(\Sigma\text{REE}) = 37.13 \times 10^{-6} \sim 78.69 \times 10^{-6}$; $w(\text{LR})/w(\text{HR}) = 4.94 \sim 7.46$, $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}} = 5.15 \sim 9.15$, 表明其轻、重稀土间分异明显, 轻稀土较富集型。 $w(\text{La})_{\text{N}}/w(\text{Sm})_{\text{N}} = 2.35 \sim 4.0$, $w(\text{Gd})_{\text{N}}/w(\text{Yb})_{\text{N}} = 1.03 \sim 1.66$, 轻稀土元素内部有明显分异作用, 而重稀土元素内部分异作用不明显。 $\delta\text{Eu} = 0.77 \sim 0.79$, 具有弱负 Eu 异常; $\delta\text{Ce} = 0.8 \sim 0.82$, 为弱负 Ce 异常。稀土元素配分模式为轻稀土富集的右倾型(图 3e), 具有负 Eu 异常和弱负 Ce 异常的特征。

5 讨论

5.1 岩石稀土配分模式与成因

有研究资料表明, 火山岩稀土配分模式一般与岩浆源区组成、部分熔融程度及结晶分异过程等有关^[4]; REE 为不相容元素, 趋向于在熔体中富集, 若一类岩石中的 REE 含量高于理论源岩值, 则可能有富 REE 的矿物相晶出, 如斜长石就是富 LREE 和强正 Eu 异常矿物。当硅酸盐与金属硫化物共存时, REE 优先浓集于硅酸盐中, 具有亲石(氧)性^[9]。

本次研究的石青铜矿区基性岩样品 $w(\Sigma\text{REE})$

相差较大, 介于 $24.08 \times 10^{-6} \sim 103.5 \times 10^{-6}$ 之间。酸性岩中的 REE 较富集, 可能与富 REE 的矿物相的含量相关。部分石英脉型铜多金属矿石 $w(\Sigma\text{REE})$ 较低, 基性岩浸染矿为中等 $w(\Sigma\text{REE})$ 值, 这可能与样品中硫化物与硅酸盐矿物的含量比例相关。无矿石英脉与基性岩稀土配分模式相似, 均为强烈右倾的富 LREE 型, 表明二者具有成因联系。

石青铜矿区的基性岩稀土元素配分模式(图 3a)为轻稀土富集的右倾型, 并以弱负 Eu 异常或正异常、弱负 Ce 异常为特征。将其与前人研究的白银矿田及外围火山岩特征进行了统计对比(表 2), 结果表明石青铜地区基性岩与蒋心明等^[10]、傅鹏等^[11]及杜泽忠等^[12]所做的白银厂及白银中部大井子沟、黑石山地区的基性岩(细碧岩)稀土特征相近, 暗示了它们在成因上的相似性。即这些地区的细碧岩稀土元素地球化学特征基本为富 Eu、富轻稀土型, 认为其形成的大地构造背景为活动的大陆边缘岛弧, 由板块俯冲环境下地幔楔部分熔融产生, 并有地壳混染。本文基性岩 $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.16 \sim 0.2$, 小于 0.33, 也佐证了物质来源为壳幔混合型。

石青铜矿区的酸性岩稀土元素 $w(\Sigma\text{REE})$ 平均值为 63.91, 为 Eu 亏损的轻稀土富集型, 弱负 Ce 异常, $w(\text{Sm})/w(\text{Nd}) = 0.22 \sim 0.24$ 。与上述基性岩相比, 酸性岩负 Eu 异常明显, Sm 元素以后的 REE

有抬高趋势,认为与岩浆分异演化有关^[10]。综合前人研究的石青铜矿床酸性凝灰岩、白银矿田及外围酸性火山岩特征(见表 2),认为石青铜矿床酸性岩为地幔楔部分熔融产生的基性岩浆分异而成,并有地壳物质的混染,大地构造环境主要为大陆边缘岛弧。

5.2 矿石稀土来源

在探讨成矿物质来源时,可以将不同地质体稀土特征与热液矿物的稀土特征进行对比,根据它们之间的相似性来判断成矿物质的可能来源^[14-15];还可以借助热液矿物(如石英、硫化物)的稀土元素特征来探讨热液和成矿物质的可能来源^[16]。

从石青铜矿床不同岩(矿)石稀土元素变异图(图 4)不难看出,各类岩(矿)石间具有一定的相关性,表明它们之间具有同源性。

在石青铜矿区不同岩(矿)石 $w(\Sigma\text{La-Nd})$ — $w(\Sigma\text{Er-Lu})$ — $w(\Sigma\text{Sm-Ho})$ 三角图解(图 5)中,从基性岩→无矿石英脉→酸性岩→两类矿石,REE 成分从富 LREE 到富 MREE 方向演化,具有明显的阶段性,表明各类岩(矿)石中的 REE 组成具有成因联系;酸性岩与基性岩中的稀土来源具有继承性,成矿物质与火山岩的来源具有一致性。但基性岩为低级演化阶段,酸性岩比基性岩的演化稍晚,矿石为最晚

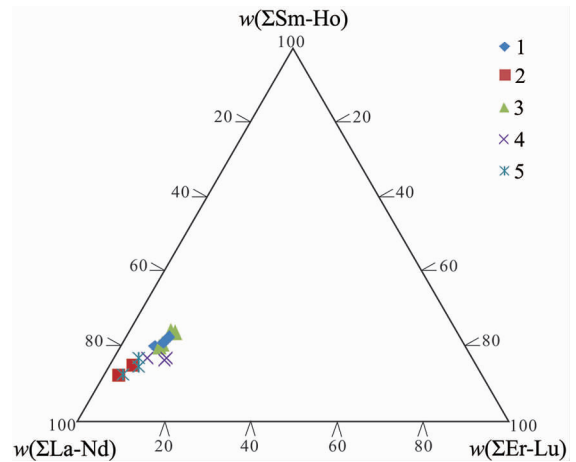


图 5 不同岩(矿)石 $w(\Sigma\text{La-Nd})$ — $w(\Sigma\text{Er-Lu})$ — $w(\Sigma\text{Sm-Ho})$ 三角图解

Fig. 5 $w(\Sigma\text{La-Nd})$ — $w(\Sigma\text{Er-Lu})$ — $w(\Sigma\text{Sm-Ho})$ diagram

1. 基性岩中的浸染矿; 2. 基性岩;
3. 石英脉型多金属矿; 4. 酸性岩; 5. 无矿石英脉

或高级演化阶段,且无矿石英脉与基性岩关系最为密切。结合纯净的无矿化石英脉样品采自基性岩(细碧岩类)的地质事实,认为无矿石英脉的硅质流体来源于基性岩,其稀土元素配分模式继承了基性岩的特征。蒋心明等^[10]认为,轻稀土富集可能代表着偏向于外生成矿作用的特点,为火山热液(或热泉)喷出海底,在火山湖或火山洼地中形成。浸染型矿石和石英脉型多金属矿石的 $w(\text{La})_N/w(\text{Yb})_N$ 值范围分别为 2.46~3.41 和 1.94~2.83,表明浸染型矿石相对富集 LREE,偏向于外生成矿的特点,结合经典的 VMS 矿床成因理论,认为该类矿石为海底热液对流循环成矿作用的结果^[17];而石英脉型矿石偏向于岩浆成因,成矿流体可能来自岩浆热液。

5.3 δEu 和 δCe 对成矿环境指示

含矿热液在成矿有利部位沉淀后会有一定程度的地质改造,在不是特别强烈的情况下往往对稀土元素的分布特征影响比较微弱,最终的稀土元素特征一般能保持热液沉淀时稀土元素的基本状态^[18]。因此,矿石中的稀土元素组成特征和分配型式,可以指示成矿环境。通常, δEu 和 δCe 被用来示踪古流体形成的物理化学环境及流体组成特征^[19]。

本研究区基性岩中的浸染型矿石,除一个为弱正 Eu 异常外,其余为弱负 Eu 异常和弱负 Ce 异常,与基性岩特征相似;而石英脉型多金属矿石总体为正 Eu 异常和弱负 Ce 异常;酸性岩及无矿石英脉均为相近的负 Eu 和负 Ce 异常(图 6)。无矿石英脉比

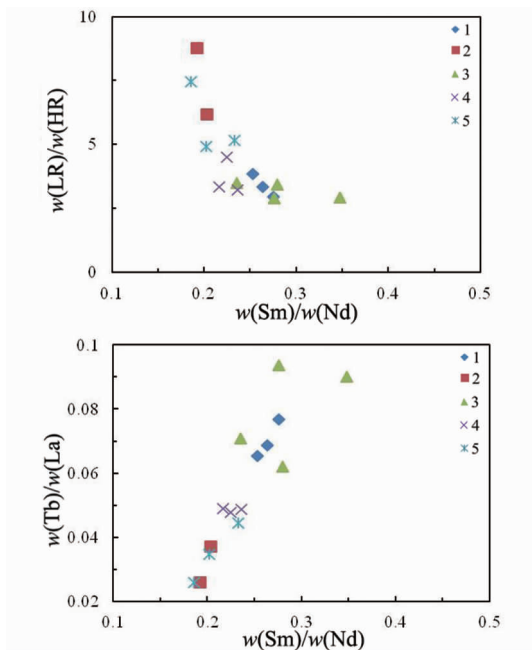


图 4 石青铜矿床不同岩(矿)石稀土元素变异图

Fig. 4 Variation diagram of REE in rocks and ores from Shiqingdong deposit

1. 基性岩中的浸染矿; 2. 基性岩; 3. 石英脉型多金属矿;
4. 酸性岩; 5. 无矿石英脉

含石英脉具有更明显的负 Ce 异常,且前者为负 Eu 异常而后者为正 Eu 异常,反映了二者流体来源及形成环境的差异性。

Eu 异常的形成被认为与还原环境下 Eu^{2+} 的存在有关,矿石中 Eu 异常的形成是矿石沉淀时从成矿热液中继承的结果,而矿石形成后的变质变形或流体作用也可能导致 Eu 与其它 REE 的分离。但是当矿石中的 Eu 以正二价存在时,也容易被流体带出而不会出现正 Eu 异常的情况^[4]。因而,石英脉型多金属矿石中的正 Eu 异常应是成矿热液富 Eu 特征的反映。前人研究^[20-22]认为,较高的温度是 Eu^{2+} 离子在流体中存在的重要条件,正 Eu 异常的出现被认为是较高的流体温度和相对还原的流体性质。考虑到成矿流体运移过程中可能受到围岩和海水的影响,但海水通常不发育正 Eu 异常,研究区火山岩也普遍亏损 Eu,海水的加入或流体对围岩的淋滤可能使流体正 Eu 异常出现被削弱的趋势,所以成矿流体受到海水混入或与围岩直接作用产生正 Eu 异常的可能性较小。此外,流体/围岩反应过程中 LREE 通常具有一定的活性,易被淋滤而形成负 LREE 的流体,石英脉型多金属矿石中 LREE 相对亏损的特征也说明围岩对成矿流体的影响甚微,进一步表明了研究区的成矿流体可能是岩浆演化的产物。

Ce 异常的产生主要与其在氧化环境下 Ce^{4+} 的出现并形成 CeO_2 沉淀相关,因此,在较强的氧化环境中,Ce 元素常与其它三价稀土元素分离形成异常^[23],且岩石或矿石颗粒表面对 Ce 的吸附强度大于其它的三价稀土元素,因而可以排除由流体淋滤

作用导致矿石负 Ce 异常的可能性^[4]。因此,矿石中 Ce 的相对亏损,也应是成矿热液 Ce 相对亏损的反映。如海洋沉积物通常为 Ce 正异常而海水为明显的负 Ce 异常;高温、还原性的热液流体不具有明显的负 Ce 异常。本文中的无石英脉负 Ce 异常较明显,表明原始富硅流体形成于相对氧化的环境下。石英脉型多金属矿石仅为较弱的负 Ce 异常,也表明成矿流体是系统深部高度演化的高温还原性流体,且在上升过程中受到海水的影响较小,这与矿石内见大量还原环境的产物(金属硫化物)的地质事实一致。对于浸染型矿石,其稀土组成可能是矿石中的脉石成分与金属硫化物混合的结果,且受到海水热液系统作用而出现负 Eu 异常和负 Ce 异常,也指示了该类矿石的形成可能与典型的 VMS 矿床海底热液系统成矿作用有关,其形成环境主要为较弱的氧化环境。

综上所述,认为浸染型矿石的形成可能与海底热液系统作用有关,成矿于相对为氧化环境的环境下;无石英脉原始流体主要继承了基性岩的 REE 特征,流体形成于相对氧化的环境;而石英脉型多金属矿石原始流体可能来源于岩浆热液,为高温还原的富硅流体。对于石英脉,Eu 异常可以作为判断是否矿化的重要依据,即含石英脉常呈正 Eu 异常,无石英脉为负 Eu 异常。

6 结语

通过对石青铜矿床相关的不同类型围岩及矿石的地质特征、稀土元素特征进行综合分析,得出以下认识:

(1)石青铜矿床赋矿围岩主要为酸性岩(石英角斑凝灰岩),局部为基性岩(细碧凝灰岩)容矿,矿石主要以浸染型为主,而矿床中的石英脉常见铜铅锌多金属矿化,为石青铜矿床内重要的一种矿石类型。

(2)石青铜矿床含矿火山岩的形成背景与白银厂火山岩相似,其中基性岩为板块俯冲环境下地幔楔部分熔融产生,并有地壳混染,酸性岩为基性岩浆分异并混染了地壳物质的产物,成矿物质与成岩具有一定的继承性和同源性。

(3)石英脉型多金属矿石成矿流体可能为高温的岩浆热液,在还原环境下伴随着金属硫化物的沉淀而成矿,受到海水及围岩的影响较小,发育正 Eu 异常和不明显的负 Ce 异常,LREE 相对亏损。浸染

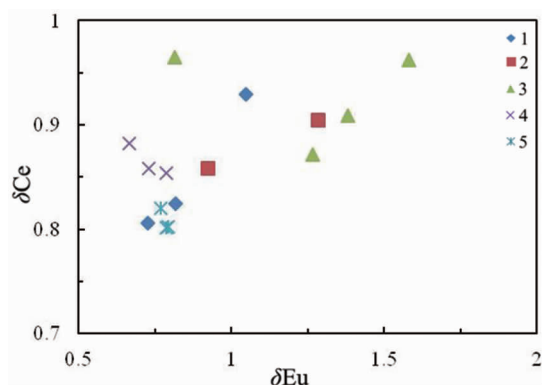


图6 稀土元素 δCe — δEu 散点图

Fig. 6 Scatter point plot of chondrite-normalized δCe — δEu

1. 基性岩中的浸染矿; 2. 基性岩; 3. 石英脉型多金属矿;
4. 酸性岩; 5. 无石英脉

型矿石成矿环境主要为较弱的氧化环境,可能与海底热液对流循环成矿作用有关。

(4)石青铜矿床外围火山岩中发育大量的石英脉,基性岩中的石英脉通常无矿化现象,其硅质流体来源于氧化条件下淋滤和再沉淀,正Eu异常可以作为有石英脉含矿性的重要标志。

参考文献:

- [1] 李闰华,鄢云飞,谭俊,等. 稀土元素在矿床学研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 2007, 22(4): 294-298.
- [2] Fulignati P, Gioncada A, Sbrana A. Rare-earth element (REE) behaviour in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy) [J]. Journal of Volcanology & Geothermal Research, 1999, 88(4): 325-342.
- [3] Sasmaz A, Yavuz F, Sagioglu A, et al. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implications [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2005, 24(4): 469-479.
- [4] 丁振举,姚书振,刘丛强,等. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. 岩石学报, 2003, 19(4): 792-798.
- [5] 赵军. 甘肃省白银-石青铜成矿带岩层层序探讨[J]. 甘肃冶金, 2005, 27(4): 29-31.
- [6] 王懋海. 石青铜矿区构造变形特征和岩层层序的划分[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(4): 45-47.
- [7] 张洪培,刘继顺,方维萱,等. 甘肃白银折腰山型和石青铜型块状硫化物矿床综合信息找矿模型研究[J]. 矿床地质, 2003, 22(4): 408-414.
- [8] 赵军,彭南海. 甘肃石青铜矿区铜多金属矿床成矿条件浅析[J]. 甘肃冶金, 2006, 28(2): 11-13.
- [9] 亨德森. 稀土元素地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1989.
- [10] 蒋心明,丛桂新. 白银厂中部成矿带稀土元素地球化学特征的研究[J]. 地质找矿论丛, 1986(03): 68-79.
- [11] 傅鹏,陈守余,赵江南,等. 甘肃白银厂铜多金属矿田岩石地球化学特征及地质意义[J]. 地质与勘探, 2016, 52(1): 14-24.
- [12] 杜泽忠. 甘肃白银厂铜多金属矿田成矿作用研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2014.
- [13] 郭原生,王金荣,付善明,等. 甘肃白银厂矿田早中寒武世酸性火山岩成因及源区特征的地球化学制约[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2003, 39(5): 95-100.
- [14] 胡明铭,郑明华,陈建平. 藏东玉龙铜矿床似层状矿体成矿物质来源[J]. 矿物岩石, 1999, 19(3): 73-76.
- [15] 孙超,李国廉. 吉林省香炉碗子金矿床稀土元素地球化学特征研究[J]. 吉林地质, 1998, 17(2): 54-58.
- [16] Whitney P R, Olmsted J F. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(17): 2965-2977.
- [17] Zengqian H, Zaw K, Rona P, et al. Geology, Fluid Inclusions, and Oxygen Isotope Geochemistry of the Baiyinchang Pipe-Style Volcanic-Hosted Massive Sulfide Cu Deposit in Gansu Province, Northwestern China [J]. Economic Geology, 2008, 103(1): 269-292.
- [18] 顾雪祥,刘建明,Oska,等. 湖南沃溪金-铋-钨矿床成因的稀土元素地球化学证据[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 428-442.
- [19] 丁振举,刘丛强,姚书振,等. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素[J]. 地球科学进展, 2000, 15(3): 307-312.
- [20] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [21] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26° N Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(17): 3511-3524.
- [22] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, et al. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994, 58(23): 5105-5113.
- [23] 赵江南,陈守余,赵鹏大. 个旧高松矿田断裂带构造岩稀土元素地球化学特征及意义[J]. 中国稀土学报, 2011(02): 224-232.

REE geochemical characteristics of Shiqingdong mining area in Gansu province and the significance

TIAN Guangli¹, CHEN Shouyu^{1,2}, QIN Wei¹, DONG Kai¹, CHEN Junlin¹

(1. *China University of Geosciences, Faculty of Earth Resources,*

Wuhan 430074, China;

2. *State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources,*

China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Shiqingdong mining area is located in the eastern section of North Qilian fold belt. The mining area and the well known large Baiyin ore field comprise the sub-Baiyin-Shiqingdong copper-polymetallic metallogenic belt. In this paper REE characteristics of different wall rocks and ores in Shiqingdong mining area are comparatively studied. The result shows that (1) REE patterns of wall rocks in this area are similar to those of the Baiyinchang mining area. Basic rocks are generated by partial melting of mantle wedge in the process of plate subduction with some contamination of crustal materials, acid rocks from differentiation of the basic magma with also crustal materials. The rock and ore are cognate and inheritable; (2) Features of δEu and δCe show that the ore-forming fluid and material of quartz vein type polymetallic ore are mainly derived from high temperature and reductive magmatic hydrothermal fluid, but the disseminated type ore may be related to submarine hydrothermal fluid convective circulation metallogenesis; (3) The barren quartz vein has a close relationship with basic rock, probably from leaching of the siliceous materials from the basic rocks and re-precipitation under oxidation condition; (4) The Eu anomalies of barren quartz vein is obviously different from that of the polymetallic ore quartz vein, the former is negative while the latter positive so the δEu value could be used to evaluate the ore quartz vein and barren quartz vein.

Key Words: REE; geochemistry; ore fluid; Shiqingdong area; Gansu province