卷(Volume) 29, 期(Number) 3, 总(Total) 117
页(Pages) 60- 68, 2009, 9, (Sept, 2009)

山东微山稀土矿床成矿流体的演化及对成矿的制约

李建康[1,2], 袁忠信[2], 白 鸽[2], 陈毓川[1,2],
王登红[2], 应立娟[1], 张 建[1]

(1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;
2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

【摘 要】 山东微山稀土矿是我国三大轻稀土基地之一, 产出有大量金属硫化物。本文在金属硫化物中富含银, 且达到工业品位。流体包裹体研究表明, 矿床内存在四类包裹体: 含子矿物包裹体、含 CO_2 包裹体、含 SO_4^{2-} 包裹体, 以及盐水溶液包裹体。盐水溶液包裹体与含 CO_2 包裹体的热力学特征存在较大差异, 激光拉曼分析表明包裹体中的子矿物主要为硅酸盐、硫酸盐和碳酸盐矿物, 重晶石产出含 SO_4^{2-} 溶液包裹体, 盐水溶液包裹体含有 H_2S, 少量盐水溶液包裹体同时存在 SO_4^{2-}, HS^-。硫同位素表明金属硫化物成矿流体属于碳酸盐热液分异流体同其他来源流体混合的产物。以上资料表明, 微山矿床成矿流体经历了硅酸盐岩浆期、碳酸岩岩浆-热液过渡期、碳酸岩热液期、金属硫化物低温热液期, 在不同期次内挥发分的富集和存在形式不同, 导致碳酸岩岩浆-热液过渡期发生稀土矿化, 低温热液期发生银矿化。因此, 微山矿床属于与碱性岩有关的稀土-金(银)矿床。

【关键词】 与碱性岩有关的稀土-金(银)矿床; 流体包裹体; 碳酸岩; 微山
中图分类号: P578 7 文献标识码: A
文章编号: 1001- 6872(2009) 03- 0060- 09

与碱性岩有关的碳酸岩型稀土矿床是世界稀土矿床的重要产出类型, 例如川西冕宁牦牛平稀土矿床、美国芒廷帕斯(Mountain Pass) 稀土矿床。碱性岩也是形成世界级金(银) 矿床的最有利因素之一, 如美国的 Cripple Creek、斐济的 Empero 和巴布亚新几内亚的 Ladolam 与 Porgera 均产于碱性岩中[1]。那么, 是否存在与碱性岩有关的稀土- 金(银) 矿床? 虽然近年来, 如 IOCG, W-Sn 等复合型矿床得到矿床学界的高度重视[2], 但这类稀土-金(银) 复合型矿床尚未引起足够的注意。

山东微山矿床是我国三大内生轻稀土基地(内蒙古包头、山东微山、四川冕宁) 之一。在上世纪 60 年代到 70 年代地质勘探工作的基础上, 对该矿床进行较为系统的研究, 首次发现该矿床产出的大量金

收稿日期: 2009- 02- 23; 改回日期: 2009- 08- 10
基金项目: 国家自然科学基金(40702014); 中国地质调查局国土资源大调查项目(编号 1212010733803); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(K2007-1-6); 博士后科学基金(20080440184)
作者简介: 李建康, 男, 33 岁, 副研究员(博士), 矿床学专业, 研究方向: 成矿流体. E-mail: Li9968@126.com.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

属硫化物具有比较明显的银矿化特征。因此希望对微山矿床与碱性岩有关稀土-金(银)矿床存在直接证据的典型实例的研究, 通过流体包裹体测定, 厘定成矿流体的演化轨迹, 分析该类型矿床中稀土元素和银等贵金属的富集机制, 以完善微山式矿床的成矿理论, 指导同类矿床的找矿工作。

1　成矿地质环境

微山稀土矿位于山东省微山县郗山村, 构造上隶属华北板块东缘, 沂沭断裂带西侧的鲁西地块(图 1)。张宝政认为地块内发育的一系列北西向坳陷带具有明显的中、新生代裂谷性质[3]。1∶ 20×10^4 地质调查报告则把鲁西分为鲁中隆断区和郓城徐州坳断带, 二者以东平湖-微山湖大断裂为界, 控制了区域的基性岩浆和钠质花岗斑岩的分布, 郗山碱性杂岩体便是其中之一。两种观点虽然不同, 但均说明微山矿床形成于陆内拉张的环境。

区域出露的地层主要为太古界泰山群山草峪组, 岩性以黑云斜长片麻岩为主。鲁西地区产出一系列燕山期火成岩, 有花岗闪长岩、闪长岩、正长岩、辉绿岩、安山岩、石英斑岩等, 分布在微山湖-东平湖断裂带附近, 呈岩基、岩脉、岩株产出。其中郗山碱性杂岩体出露面积仅 0.3 km^2, 大致呈椭圆形 NW-SE 向延伸, SW 向倾斜, 侵入到山草峪组中(图 1), 与围岩接触界面的倾角较大, 呈高角度侵位的特点。杂岩体主要为细粒霓辉石英正长岩, 呈浅灰色, 细粒结构, 块状构造, 粒径为 0.5 mm。主要矿物成分为正长石(74%)、霓辉石(7.8%)、石英(18%)[4]。

岩体内及其围岩中, 构造裂隙发育, 按裂隙展布方向, 可分为北西、北东、南北、东西四组, 以北西向为主, 且与成矿关系密切, 充填的矿脉长而窄, 厚度稳定, 延伸大(图 1)。

2　矿床地质特征

微山矿区范围约 4 km^2。稀土矿化多发生在距离碱性杂岩体接触带内外 100 m 的范围内。向外矿脉的频率及矿化程度均显著减弱。微山稀土矿产出了大量金属硫化物, 广泛分布于石英正长岩体、稀土矿脉及其围岩中。在石英正长岩体中主要呈细脉浸染状产于各类裂隙中, 在围岩中呈细脉状产于裂隙中, 矿脉中的硫化物呈星散状、团块状产出。

2.1　稀土矿化特征

稀土矿脉分布广泛, 较大型的矿脉已发现十余条, 脉体中矿物多呈自形-半自形粒状、伟晶状结构, 块状构造, 黑云母片麻岩和石英正长岩中均有产出。根据特征性矿物, 矿脉主要分为: 萤石型矿脉、石英重晶石型矿脉和石英方解石型矿脉。石英萤石型矿脉以 VM3 号脉为代表(图 1), 主要矿物为氟碳铈矿、萤石及少量石英; 萤石半自形, 呈紫色和浅绿色, 氟碳铈矿呈肉红色, 颗粒较小。重晶石型矿脉是区内分布最广的矿脉, 例如 V1, V2, V4 号矿脉等(图 1), 矿脉主要由氟碳铈矿、石英、重晶石组成, 见少量方解石; 重晶石呈淡蓝色, 晶形完整粗大, 三组完全解理发育, 氟碳铈矿晶体粗大, 呈粉红色。方解石型矿脉以 V12 号脉为代表(图 1), 该类矿脉的规模较大, 主要由方解石和石英组成, 方解石呈白色或清白色, 含少量晶形完整粗大的粉红色氟碳铈矿, 但稀土的品位比较低, 选冶困难。各类矿脉的形态及其空

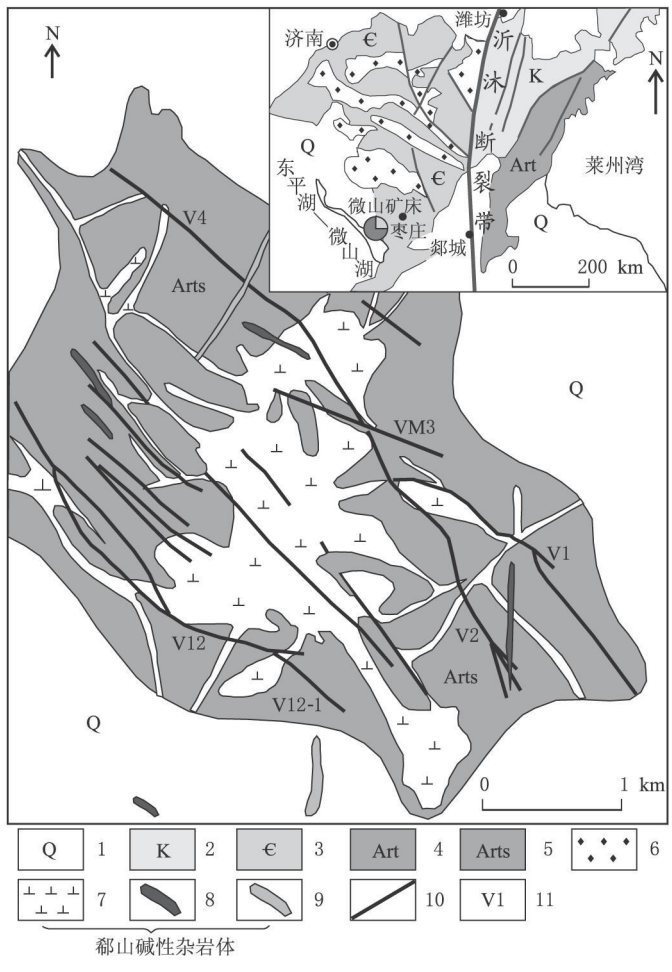


图 1　山东微山矿床地质图(据田京祥等, 2002 修改[4])
1. 第四系; 2. 白垩系碎屑岩; 3. 寒武系石英砂岩; 4. 太古宇泰山群黑云母片麻岩; 5. 太古宇泰山群山草峪组黑云母片麻岩; 6. 燕山期火山岩; 7. 燕山期石英正长岩; 8. 钠长斑岩及煌斑岩; 9. 霓石正长斑岩; 10. 断裂及充填的碳酸岩矿脉; 11. 矿脉编号

Fig. 1　Geological map of the Weishan deposit (modified from Tian Jingxiang *et al*, 2002[4])

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

间展布受构造裂隙控制, 多充填于北西向压扭性构造裂隙中, 倾向 210°~ 245°, 倾角 50°~ 70°。北东向矿脉品位低、延展小, 与北西向矿脉相比品质较差。矿脉与围岩界线清楚, 围岩蚀变不明显。此外, 矿区还有产在黑云母片麻岩和杂岩体中的细脉状、网脉状、浸染状矿体。

已知的稀土矿物主要有氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、铈磷灰石、铈镧霓辉石, 其次为锆英石、褐帘石、独居石、榍石等。脉石矿物有萤石、石英、重晶石、方解石、白云母、褐铁矿、霓辉石、正长石、钠长石以及微晶高岭石、蒙脱石等粘土矿物, 以及黄铁矿、方铅矿、辉钼矿、磁黄铁矿等金属硫化物。

2.2 金属硫化物及其银矿化特征

微山稀土矿产出了大量金属硫化物, 以黄铁矿、方铅矿、磁黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿、铅钼矿为主, 其中黄铁矿最多, 方铅矿次之。自浅部至深部, 黄铁矿等金属硫化物矿物未见减少的趋势。在- 40 m 中段, 各类矿脉中发现许多呈星散状分布的金属硫化物, 量少, 颗粒细, 其中 V12 号脉甚至发现一团块状金属硫化物集合体, 主要由磁黄铁矿、方铅矿和少量磁铁矿组成(照片 1 中的 V12-FBZ 样品); 在- 100 m, - 160 m 中段的矿脉中, 见到许多团块状金属矿物(照片 1 中的-160-Py2-1 样品和-160-V3-1), 黄铁矿晶形完整, 颗粒粗大, 在- 160m 中段甚至产出金



照片 1 山东微山稀土矿床中金属硫化物

Photo 1 Photographs of sulfide samples from the Weishan deposit

属硫化物矿脉, 几乎全部由金属硫化物组成。

在矿化方面,-160-Py2-1 样品中黄铁矿的 Ag 的质量分数达到 24×10^{-6}, 该样品中的黄铁矿与方铅矿和闪锌矿共生。VM3 号矿脉中方铅矿中的银含量达到工业品位,-160-V3-10 样品的 Ag 的质量分数甚至超过 ICP-MS 方法的检测限 $1\ 500\times10^{-6}$, V12-FBZ 样品的银平均含量为 67×10^{-6}(表 1), 由此, 可以肯定山东微山稀土矿床的硫化物发生了银矿化。

表 1 微山矿床中代表性金属硫化物矿石的主要元素含量. $w(B)/\%$

Table 1 Content of main elements in typical metal sulfide ore in the Weishan deposit(in percentage)

样品号	采样位置	矿物名称	$w(Ag)/10^{-6}$	$w(Sb)/10^{-6}$	$w(Bi)/10^{-6}$	Zn	Cu	Pb	Fe	S
V12-3-FBZ	-40 中段 V12	硫化物矿石	67	7.34	273	0.82	0.61	7.55	40.40	28.10
V12-FBZ-1	-40 中段 V12	方铅矿	415	3.56	2 010	3.28	0.15	> 20.00	11.80	14.80
V12-FBZ-2	-40 中段 V12	磁黄铁矿	22	1.28	129	0.20	0.01	2.86	43.40	47.00
-160-Py2-1	-160 中段 V1 旁	黄铁矿	24.1			4.10		1.20		
-160-V3-10	-160 中段 V3	方铅矿	> 1 500	19.40	6 680	0.04	0.03	> 20.00	0.15	13.10
-160-V4-30	-160 中段 V4	方铅矿	160			9.43	0.02	> 20.0	2.03	14.70

3 成矿流体特征

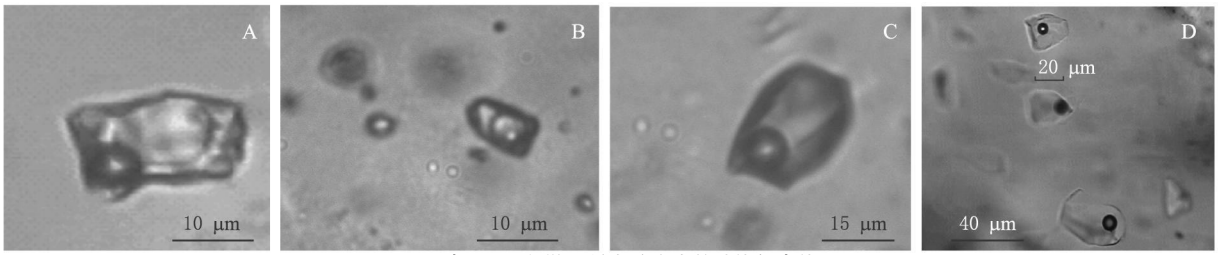
研究所测流体包裹体产于石英正长岩, 以及萤石型、重晶石型、方解石型稀土矿脉中。萤石型矿脉以-160 中段 VM3 号矿脉为主; 重晶石型矿脉以-40 中段 V12 号支脉(V12-1),-40 中段 1 号脉,-100 中段 V1 号脉和-160 中段 V1 号脉为主; 方解石型矿脉以- 40 中段 V12 号主脉为主。流体包裹体的主矿物为石英、萤石、重晶石。石英半自形、他形粒状, 少量为自形粒状。萤石: 呈团块状、颗粒状分散在矿脉中, 呈深紫色、浅绿色, 粒径在 2 mm 上, 半自形, 萤石与粉红色氟碳铈矿紧密共生; 由于后期构造作用, 萤石和氟碳铈矿破碎明显。重晶石: 主要为浅蓝色。半自形—自形, 刀片状、粒状。粒径一般在 0.2 mm~ 1.5 mm, 最大达 7 mm 或更大者晶形完整, 可见特征的正交解理, 重晶石常与粉红色氟碳铈矿共生。

3.1 包裹体类型

对 29 块流体包裹体薄片中包裹体进行观察, 将其归为 4 种类型: ①含子矿物流体包裹体、②含 CO_2 包裹体、③含 SO_4^{2-} 包裹体、④气水包裹体(照片 2)。

含子矿物流体包裹体(LVD): 主要产在石英正长岩的石英中, 矿脉中的石英、重晶石、萤石产出的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



照片 2　山东微山稀土矿床中的流体包裹体

A. 含子矿物流体包裹体(子矿物为钙霞石); B. 含 CO_2 包裹体; C. 含 SO_4^{2-} 包裹体; D. 盐水溶液包裹体

Photo 2　Photographs of fluid inclusions in the Weishan deposit

数量相对较少。包裹体大小一般小于 8 μm ~ 20 μm。子矿物自形, 呈圆形、方形。流体相主要为盐水溶液。含子矿物包裹体在加温到大于 400 ℃后容易爆裂, 许多包裹体在缓慢升温超过 500 ℃后仍未均一。

含 CO_2 流体包裹体(LC): 主要产在各类型稀土矿脉中, 尤以石英方解石型矿脉最为发育。包裹体一般大于 10 μm, 负晶形, 呈椭圆状, CO_2 相所占比例不等, 从 5% 到 90% 。这类包裹体的内压很大, 均一温度多大于 300 ℃, 升温过程稍快, 包裹体会爆裂。此外, 矿脉中还发育少量纯 CO_2 包裹体。

含 SO_4^{2-} 流体包裹体(LS): 在石英重晶石型矿脉中的重晶石中, 产出许多大于 10 μm, 具有较深的颜色的包裹体, 激光拉曼表明其含有 SO_4^{2-}, 不适宜用冰点温度来计算盐度。

盐水溶液包裹体(LV): 这类包裹体普遍发育于石英正长岩体和各类稀土矿脉中。包裹体一般小于 10 μm, 也存在一些大于 20 μm, 分布具有定向性, 包裹体形态多样, 均一温度多小于 200 ℃, 中高等盐度。

3.2　流体包裹体的温度、盐度

包裹体测温是在中国地质大学(北京)流体包裹体实验室完成的, 实验设备是 Linkam TH600 冷热台。对于含 CO_2 包裹体, 以 30 ℃/min 降至 -120 ℃, 再以 20 ℃/min 升至 65 ℃, 然后以 0.5 ℃/min 升温, 直至观测到固体 CO_2 的初熔温度; 随后以 20 ℃/min 升温至 -10 ℃, 而后以 0.5 ℃/min 升温, 直至观测到笼形物溶化温度; 再后以 1 ℃/min 升温, 直至观测到 CO_2 相的部分均一温度; 最后以 30 ℃/min 升温, 如果各相稍有变化则降低升温的速率, 在临近均一时速率降至 1 ℃/min。对于气液两相包裹体, 以 30 ℃/min 降至 -100 ℃, 再以 20 ℃/min 升至 -22 ℃, 然后以 0.5 ℃/min 升温, 直至主要观测到冰点温度; 随后以 30 ℃/min 升温, 如果各相稍有变化则降低升温的速率, 在临近均一时速率降至 1 ℃/min。测温结果见表 2。

表 2　山东微山稀土矿床流体包裹体测温结果

Table 2　Thermometric results from fluid inclusions in the Weishan deposit

样品编号	采样位置	岩石类型	主矿物	包裹体类型	固体 CO_2 初溶温度/℃	笼形物溶解温度/℃	部分均一温度/℃	冰点/℃	均一温度/℃
V12-3	-40 中段 V12	方解石型矿脉	石英	LC	-59.5 ~ -61.6	-6.7 ~ -0.7	18 ~ 28		265 ~ 550
-100-V1	-100 中段 V1	重晶石型矿脉	石英	LC	~ -60.2	-6.2 ~ -2.9	28 ~ 29		339 ~ 342
V12-1	-40 中段 V12-1	重晶石型矿脉	石英	LC	~ -60.1	2.1 ~ 4.5	26 ~ 29		294 ~ 339
-160-V3	-160 中段 VM3	萤石型矿脉	萤石	LC	~ -56.6	8.0 ~ 8.4	29 ~ 30		210 ~ 248
-40-V1	-40 中段 V1	重晶石型矿脉	重晶石	LS				-12.1 ~ -18.3	245 ~ 500
-100-V4-Z	-100 中段 V4 旁	石英正长岩	石英	LV				-10.6 ~ -11.5	174 ~ 182
V12-3	-40 中段 V12	方解石型矿脉	石英	LV				-13.6 ~ -10.3	158 ~ 228
-40-V12-1	-40 中段 V12-1	重晶石型矿脉	石英	LV				-6.5 ~ -12.5	160 ~ 240
-160-Py	-160 中段 V1	重晶石型矿脉	石英	LV				-9.2 ~ -12.4	166 ~ 223
-100-V1	-100 中段 V1	重晶石型矿脉	石英	LV				-8.1 ~ -15.5	150 ~ 240
-40-V1	-40 中段 V1	重晶石型矿脉	重晶石	LV				-14.5 ~ -15.4	147 ~ 182
-160-V3	-160 中段 VM3	萤石型矿脉	萤石	LV				-5.7 ~ -15.0	133 ~ 226

根据含 CO_2 包裹体笼形物的溶化温度, 由公式 $w(NaCl)/\% = 15.520\ 22 - 1.023\ 42T - 0.052\ 86T^2$ (T 为笼型物熔化温度/℃)[5] 可计算出含 CO_2 包裹体的盐度; 由盐水溶液包裹体的冰点温度可计算出其盐度[6], 包裹体均一温度-盐度关系如图 2 所示。

各稀土矿体间含 CO_2 包裹体的均一温度和盐度变化较大, 方解石型矿脉中 CO_2 流体的盐度很高, 主要在 15% ~ 20% , 温度变化范围较大, 在 265 ℃~ 550 ℃之间; 重晶石矿脉中 CO_2 流体的盐度主要在 9% ~ 19% , 温度集中在 294 ℃~ 342 ℃左右; 石英萤石型矿脉中的含 CO_2 包裹体的盐度在 5% 左右, 温度在 210 ℃~ 248 ℃左右。总体看来, 自石英方解石型矿脉→石英重晶石型矿脉→石英萤石型矿脉, 含 CO_2 流体的均一温度-盐度, 呈线性演化的趋势(图 2), 固体 CO_2 初溶温度也呈现出降低的趋势

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

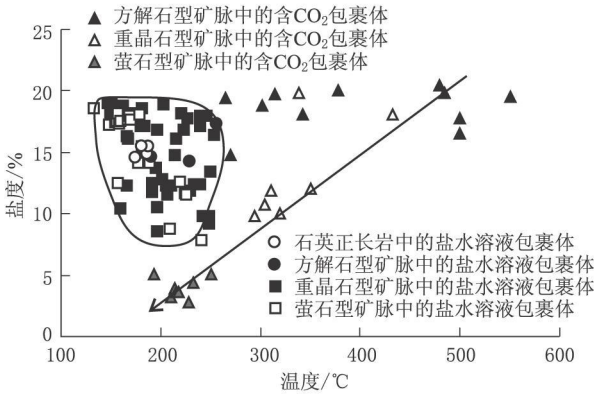


图 2 山东微山稀土矿床流体的均一温度-盐度图
Fig. 2 Distribution of temperature-salinity of fluid inclusions in the Weishan deposit

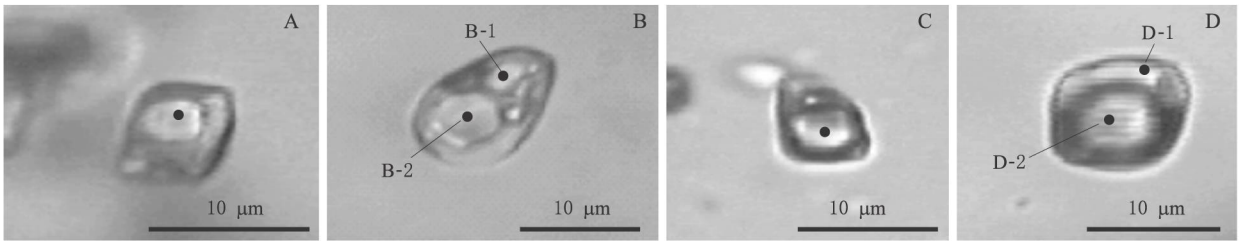
(表 2)。含 CO_2 包裹体属于原生包裹体,其反映了稀土成矿流体的演化过程,即从高温到低温,稀土成矿流体的盐度呈降低的趋势,气体组成逐渐向纯 CO_2 分异,先后形成方解石型矿脉、重晶石型矿脉和萤石型矿脉。这与矿区观察到的重晶石型 V12 号支脉穿过方解石型 V12 号主脉,而重晶石型 V4 号脉又被萤石型 VM3 号脉穿插的现象相符合。

石英正长岩体和方解石型、重晶石型、萤石型矿脉中的气水溶液包裹体具有相近的温度和盐度变化区间,显示出低温,中高盐度的特点。温度均变化于 133 ℃~ 240 ℃,盐度主要变化于 10%~ 20%,明显同于含 CO_2 流体中温度和盐度的线性演化趋势(图 2)。由于盐水溶液包裹体具有定向性,受裂隙控制,该类流体可能属于晚阶段流体,并非单纯岩浆来源。

3.3 流体包裹体的激光拉曼分析

选择具有代表性的包裹体进行激光拉曼分析,分析工作是在中国科学院地质与地球物理研究所流体包裹体实验室完成的。实验设备是英国 Renishaw 公司的 RM-2000 型激光拉曼探针,使用 Ar^+ 激光器,波长 514 nm,所测光谱计数时间为 10 s,每 1 cm^{-1}(波数)计数一次,100 cm^{-1}~ 4 000 cm^{-1}全波段一次取峰,激光束斑大小约 1 μm,光谱分辨率 2 cm^{-1}。

分析结果表明,石英正长岩中含子矿物包裹体中的子矿物主要为硅酸盐、碳酸盐和硫酸盐矿物,在一个包裹体可以同时含有碳酸盐矿物和硫酸盐矿物,而且石英正长岩中的含 CO_2 包裹体中往往可以检测到SO_4^{2-}(照片3,图3),这说明石英正长岩中



照片 3 山东微山稀土矿床石英正长岩中的含子矿物流体包裹体(A~ C)和含 CO_2 流体包裹体(D)照片及激光拉曼分析点
Photo 3 Photographs showing daughter mineral bearing fluid inclusions (A~ C) and CO_2 bearing fluid inclusion (D) in quartz syenite and the position of Ramon test point

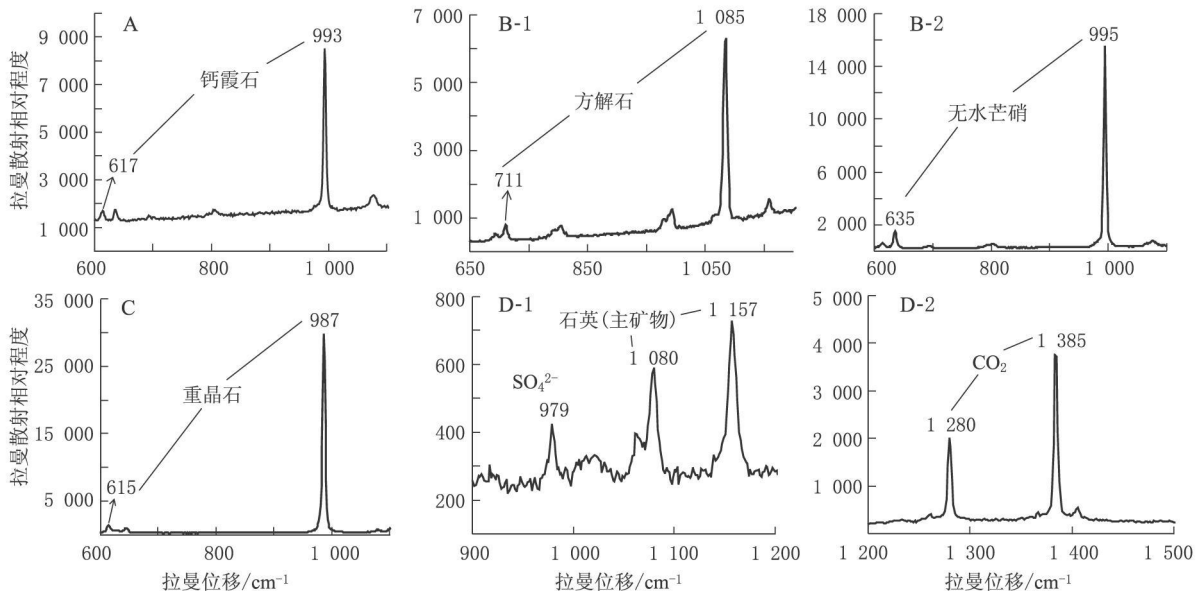
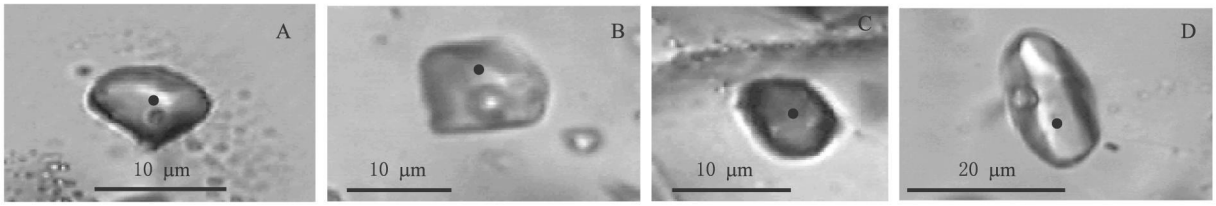


图 3 山东微山稀土矿床石英正长岩中流体包裹体的子矿物激光拉曼光谱
(A~ D 分别对应于照片 3 中的包裹体分析点)
Fig. 3 Raman microscopy of fluid inclusions in quartz syenite from the Weishan deposit

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的流体包裹体具有富 CO_2 和 SO_4^{2-} 的特点, 代表了早期成矿流体。

在各类矿脉中, 含子矿物包裹体中的子矿物主要是硫酸盐和碳酸盐, 未检测到硅酸盐子矿物。在方解石型矿脉中检测出较多 CO_2, 在重晶石型矿脉中发现了许多含 SO_4^{2-} 包裹体(照片 4, 图 4), 说明成矿流体在演化过程中, 发生了分馏, 形成不同类型的矿脉。在一些盐水溶液包裹体中检测出较少量的 H_2S, 少数含 SO_4^{2-} 包裹体中也检测出 HS^- (照片 4, 图 4), 暗示 SO_4^{2-} 通过还原反应可以形成 S^{2-} 。



照片 4　山东微山稀土矿床矿脉中流体包裹体及激光拉曼分析点

A. 纯 CO_2 型包裹体; B. 含 SO_4^{2-} 包裹体; C. 盐水溶液包裹体; D. 含 SO_4^{2-} 包裹体

Photo 4　Photographs showing fluid inclusions in REE ore veins and the position of Ramon test point

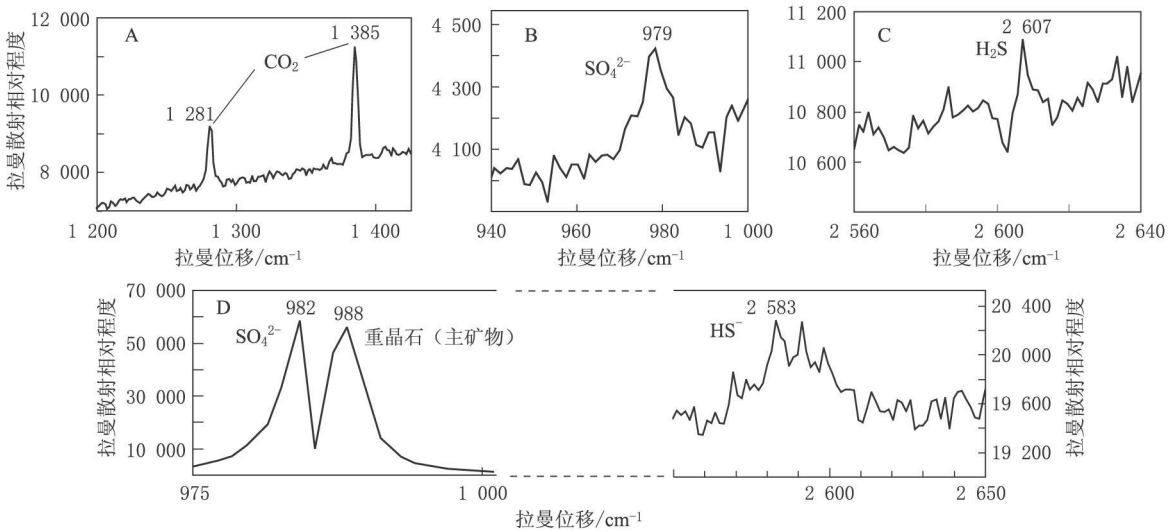


图 4　山东微山稀土矿床矿脉流体包裹体的子矿物激光拉曼光谱

(A~ D 分别对应于照片 4 中的包裹体分析点)

Fig. 4　Raman microscopy of fluid inclusions in REE ore veins from Weishan deposit

4　硫同位素特征

分别选择不同矿化类型岩脉中的重晶石、黄铁矿, 由中国科学院地质与地球物理研究所稳定同位素实验室测定硫同位素组成, 样品采用氧化亚铜制备 SO_2, 在 MAT 型质谱仪上测定 $\delta^{34}S$, 分析精度 $\sigma = \pm 0.2‰$, 分析结果见表 3。

重晶石的 $\delta^{34}S$ 在 + 5.9‰~ + 6.2‰之间, 落于深成岩 $\delta^{34}S$ 范围内(超基性岩, - 1.3‰~ + 5.5‰; 基性岩, - 5.7‰~ + 7.6‰)[7], 显示硫属于地幔来源。黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 在 - 4.3‰~ - 6.9‰之间, 与重晶石的 $\delta^{34}S$ 值差异很大。这种差异可能是封闭环境中硫同位素分异的结果。在 350 ℃时, SO_4^{2-} 与 H_2S 之间的分馏因子为 19.0‰[8], 则与之平衡 H_2S 的 $\delta^{34}S$ 为 - 13.1‰~ - 12.8‰; 随后, 在 25 ℃~ 280 ℃时, SO_4^{2-} 被还原成 H_2S 的反应中, 分馏因子为 21.8‰, 则 H_2S 的 $\delta^{34}S$ 为 - 15.9‰~ - 15.6‰[9]。以上过程无法达到黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值(- 4.3‰~ - 6.9‰)。因此, 黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值只能用开放环境

表 3　山东微山稀土矿床硫同位素特征值

Table 3　Feature of sulfide isotope in Weishan deposit

样品编号	采样位置	矿脉类型	矿物	$\delta^{34}S$/‰
V12-3-2	-40 中段 V12	石英方解石型	重晶石	6.2
V12-3-8	-40 中段 V12	石英方解石型	重晶石	6.0
V12-1-3	-40 中段 V12-1	石英重晶石型	重晶石	5.7
V12-1-8	-40 中段 V12-1	石英重晶石型	重晶石	6.0
-40-V1-1	-40 中段 V1	石英重晶石型	重晶石	6.1
-40-V1-3	-40 中段 V1	石英重晶石型	重晶石	6.1
-100-V4-1	-100 中段 V4	石英重晶石型	重晶石	5.9
-100-V4-9	-100 中段 V4	石英重晶石型	重晶石	5.9
V12-3-3	-40 中段 V12	石英方解石型	黄铁矿	- 4.4
V12-3-4	-40 中段 V12	石英方解石型	黄铁矿	- 4.3
-40-V1	-40 中段 V1	石英重晶石型	黄铁矿	- 5.3
-100-V4-1	-100 中段 V4	石英重晶石型	黄铁矿	- 5.8
-100-V4-7	-100 中段 V4	石英重晶石型	黄铁矿	- 6.1
-160-Py-3	-160 中段 V1 旁	石英方解石型	黄铁矿	- 6.6
-160-Py-5	-160 中段 V1 旁	石英方解石型	黄铁矿	- 6.9
-160-Py	-160 中段 V1 旁	金属硫化物脉	黄铁矿	- 6.7

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中,其他来源负$\delta^{34}S$值流体的混入来解释,这与盐水溶液包裹体与含 CO_2 包裹体具有不同变化趋势的特征相吻合(图 2)。

5 讨 论

5.1 成矿流体的演化过程

根据组成和形成阶段的差异,微山稀土矿床的包裹体可分为含子矿物包裹体、含 CO_2 或 SO_4^{2-} 流体包裹体,以及盐水溶液包裹体。含子矿物包裹体可进一步分为含硅酸盐子矿物包裹体、含碳酸盐或硫酸盐子矿物包裹体。

含硅酸盐子矿物包裹体主要捕获于石英正长岩中,代表了一种富挥发分的硅酸盐熔体,该类熔体是在硅酸盐岩浆演化过程中,随着挥发分逐步富集,熔体的熔点和粘度降低,而形成的一种具有很高活动性的熔体[10]。含碳酸盐或硫酸盐子矿物包裹体主要存在于碳酸岩矿脉中,代表了富挥发分硅酸盐熔体进一步演化形成的富碳酸盐熔体(流体),处于碳酸盐熔体和热液的过渡阶段;这类包裹体中含有大量的碳酸盐、硫酸以子矿物,致使包裹体中残留的 CO_2 含量降低,因而很少见到含有子矿物的 CO_2 包裹体。含 CO_2, SO_4^{2-} 流体包裹体代表碳酸盐熔体进一步分异形成的碳酸盐热液。自含碳酸盐或硫酸盐子矿物包裹体到含 CO_2 或 SO_4^{2-} 流体包裹体,包裹体的均一温度跨度很大,最低 210 ℃,最高超过 500 ℃,说明在碳酸岩形成过程中,成矿熔体(流体)经历了较充分地分异和成矿,形成了方解石型、重晶石型和萤石型等不同类型矿脉。

盐水溶液包裹体多沿裂隙定向分布,均一温度较低,中高等盐度,不同于含 CO_2 包裹体(图 2),由于该类型流体包裹体普遍发育于岩体和各类型矿脉中,可推断其代表了碳酸盐热液期后的一次低温热液活动。在矿区,能够与该热液活动相匹配的地质对象只有矿区普遍产出的、晚于碳酸盐或硫酸盐矿脉形成,产于低温环境的金属硫化物。盐水溶液包裹体含有 H_2S 的特征为该论断提供了直接证据。一些盐水溶液包裹体同时含 HS^-, SO_4^{2-} 的特征,说明盐水溶液与碳酸盐热液有一定的继承和演化联系,可能是碳酸盐热液晚期分异出的流体;硫同位素特征进一步说明(表 3),碳酸盐热液分异出的流体混合了一定量的其他来源流体。

综上所述,可以把微山矿床成矿流体的演化路径归纳为,硅酸岩岩浆期→碳酸岩岩浆-热液过渡期→碳酸岩热液期→低温硫化物热液期。硅酸盐岩浆期形成石英正长岩等杂岩体;在硅酸盐岩浆演化晚期,挥发分和成矿元素逐渐富集,逐渐分异出富碳酸盐、硫酸盐,贫硅的熔体(流体),进入到碳酸岩岩浆-热液过渡期;进而继续演化,分异出富 CO_2 流体,进入碳酸岩热液期;当硫酸盐、碳酸盐及稀土矿物沉淀后,流体的氧逸度降低,SO_2 发生分解形成硫化物,并与其他来源流体混合,流体进入低温硫化物期,转化成低温热液体系,形成大量金属硫化物。

5.2 流体演化对成矿的制约

在成矿流体演化过程中,成矿组分及与其的络合挥发分一起迁移、富集。微山矿区产出大量硫酸盐、碳酸盐矿物,说明早期岩浆具有较高的氧逸度,岩浆中的硫以 SO_2 或硫酸根离子形式存在。因而,在硅酸岩岩浆向碳酸盐热液演化过程中,F, SO_2, CO_2, Cl 等硅酸盐岩浆不相容组分,逐渐在碳酸岩热液中富集[12]。由于 F^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} 对稀土元素和金银有很强的络合作用[13],在碳酸岩热液期稀土元素大量富集,金银也随之迁移[14];随着温度、压力等环境参数的变化,F^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} 逐渐以稀土矿物或其他盐类矿物沉淀,流体的氧逸度降低,SO_4^{2-} 或 SO_2 发生分解,形成硫化物,同时含有 SO_4^{2-} 和 H_2S 的流体包裹体证明了该过程的存在(照片 4D,图 4D),金银等贵金属元素以氯络合物、硫络合物的形式继续迁移,并进一步富集,流体演化进入金属硫化物热液期。硫化物期,由于温度、压力的降低及外来流体的混入,流体转变为低温热液体系,导致金银等贵金属元素以硫化物形式沉淀成矿。

碱性岩型金银矿床在世界范围内广泛分布,与碱性岩有关的碳酸岩型稀土矿床是稀土矿床的重要类型。但与碱性岩有关的碳酸岩型稀土-金属硫化物矿床报道很少,这首先与岩体或区域成矿元素的相对含量有关,同时也受到成矿流体演化的制约。碱性岩浆期后流体如果要发生金属硫化物成矿作用,需要经历与其他来源流体的混合,形成低温热液成矿系统[14]。例如,美国西海岸 Gallinas Mountains 碳酸岩型稀土矿早期作为铜铅锌金银矿开发,该矿床中的晚期热水溶液包裹体代表了外来流体[12]。因而,与侵位深度较浅的碱性斑岩、构造裂隙比较发育的碱性杂岩体相关的碳酸岩,易于伴随金属硫化物矿床。例如,山东龙宝山石英正长斑岩体产出碳酸岩型稀土和金-银-铅-锌多金属矿床[15],江西营前钾长斑岩体周围若干稀土、金、银、钨矿点。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

微山稀土矿床则可能受益于比较发达的构造裂隙。

5.3　与碱性岩有关的稀土-金(银)矿床

对该类矿床的形成过程可以描述为: 碳酸岩岩浆-热液过渡期、碳酸盐热液期多富含 Na, K, Fe, Ba, Sr, REE, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, Cu, Zn, P, S, F, 及少量的 Li, Be 等, 金银等贵金属的含量很低; 晚期低温热液期多伴随构造破裂事件, 杂岩体普遍发生金属硫化物矿化, 往往呈细脉浸染状广泛分布于碱性岩杂岩体中, 富含金、银等贵金属。参考碱性岩型金属硫化物矿床的成矿模式[16], 并考虑碳酸岩的成矿作用, 可建立与碱性岩有关的稀土-硫化物型金属矿床的成矿模式(图 5)。因此认为微山矿床属于与碱性岩有关的稀土-金(银)矿床。

国内外存在一些这类矿床的实例, 但没有引起足够重视。南非的帕拉博罗(Palabora)矿床是与碱性杂岩体有关的大型 Cu-Au-Ag-REE 矿床, Cu-Au-Ag 赋存在硫化物中, 稀土产在碳酸岩中[17]。美国西海岸 Gallinas Mountains 碱性岩-碳酸岩型稀土矿床, 是在作为铜铅锌金银矿开发过程中发现了稀土矿化[12]。美国芒廷帕斯(Mountain Pass)稀土矿床的 Sulphide Queen 矿体可能存在金矿化[18]。我国攀西地区广泛分布碱性侵入岩[19], 四川冕宁机器房金矿呈石英脉赋存于里庄碱性岩体内[20], 同时里庄岩体也产出小型稀土矿床[21]; 牦牛坪稀土矿床, 初期被评价为热液型富银铅锌矿床, 铅矿化带长 1 200 m, 宽 120 m, 铅矿远景储量 8.9×10^4 t, 银、铋达到综合评价指标, 在深钻控制富银铅矿的过程中发现了大范围的稀土矿化[22]。山西临县紫金山碱性岩-碳酸岩杂岩体, 产出碱性岩类金矿[20], 碳酸岩中的 REE_2O_3 可达 1.65%, Ce_2O_3 达到 0.72%[23]。辽宁赛马碱性岩体中产出稀土矿物[24], 岩体与辽河群接触交界带等部位伴有金的异常, 是金找矿远景区[25]。因此, 在今后的工作中, 可以由稀土找金银, 由金银找稀土。

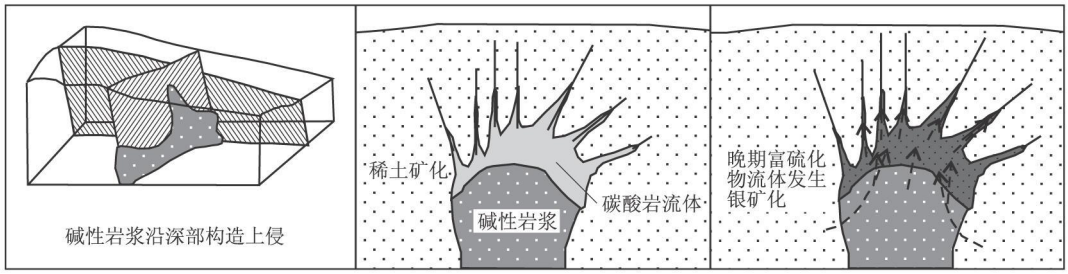


图 5　与碱性岩有关的稀土-金(银)矿床成矿模式图

Fig. 5　Model of REE-Au (Ag) deposit related to alkaline rock

6　结　论

6.1　微山矿床中主要发育含子矿物包裹体、含 CO_2 包裹体、含 SO_4^{2-} 包裹体, 以及盐水溶液包裹体等四类流体包裹体, 含子矿物包裹体可进一步分为含硅酸盐子矿物包裹体、含碳酸盐或硫酸盐子矿物包裹体。盐水溶液和含 CO_2 包裹体的热力学性志存在较大差异, 一些盐水溶液包裹体同时存在 SO_4^{2-}, HS^-。硫同位素表明金属硫化物成矿流体属于碳酸盐热液分异流体同其他来源流体混合的产物。

6.2　流体的演化过程可分: 硅酸盐岩浆期→碳酸盐岩浆-热液过渡期→碳酸盐热液期→低温硫化物热液期。成矿流体的演化制约了成矿元素和矿化剂的迁移和富集。在碳酸盐岩浆-热液过渡期→碳酸盐热液期, 主要发生稀土成矿作用, 在低温硫化物热液期, 发生银矿化。相对开放的构造环境有利于其他来源流体混入原始成矿流体体系, 在晚期形成低温热液体系, 微山矿床相对发达的构造裂隙可能对银矿化有一定的贡献。

参考文献

[1] Sillitoe R H. Characteristics and controls of the largest porphyry copper-gold and epithermal gold deposits in the circum-Pacific region[J]. **Australian Journal of Earth Science**, 1997, 44: 373-388.

[2] Thompson J F H, Sillitoe R H, Baker T, *et al*. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces[J]. **Mineralium Deposita**, 1999, 34: 323-334.

[3] 张宝政, 李双林. 鲁西裂谷系的地质特征及演化[J]. 长春地质学院学报, 1990, 20(3): 287-295.

[4] 田京祥, 张日田, 范跃春, 等. 山东郗山碱性杂岩体地质特征及与稀土矿的关系[J]. 山东地质, 2002, 18(1): 21-25.

[5] Parry W T. Estimation of XCO_2, P, and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurement in the system CO_2-NaCl-H_2O[J]. **Economic Geology**, 1986, 81: 1 009-1 013.

[6] 卢焕章, 范宏瑞, 倪　培, 等. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 2004, 207-208.

[7] 魏菊英, 王关玉. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988, 156-160.

[8] Ohmoto H, Rye R. Isotopes of sulfur and carbon[A]. In: Barnes H L, ed. **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd ed**[C]. New York: Wiley Interscience, 1979, 509-567.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[9] Harrison A G, Thode H G. The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulfate[J]. **Trans. Faraday Soc**, 1957, 53, 1-4.
[10] Veksler I V. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: a summary of experimental studies[J]. **Chemical Geology**, 2004, 210: 7-31.
[11] 李建康, 白 鸽, 袁忠信, 等. 富氟钡型碳酸岩岩浆的演化机制及其成矿效应[J]. 地质论评, 2008, 54(6): 731-739.
[12] Williams-jones A E, Samson I M, Olivo G R. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposit in the Gallinas Mountains, New Mexico [J]. **Economic Geology**, 2000, 95: 327-342.
[13] Richards J P, McCulloch M T, Chappell B W, *et al*. Sources of metal in the Porgera gold deposit, Papua New Guinea Evidence from alteration, isotope, and noble metal geochemistry[J]. **Geochim. Cosmochim Acta**, 1991, 55: 565-580.
[14] 聂凤军, 江思宏, 张建华. 碱性岩为主的金矿床地质特征、成因机制和找矿标志[A]. 当代矿产资源勘查评价的理论与方法[C], 陈毓川主编, 1999, 213-228.
[15] 夏庆霖, 陈永清. 山东龙宝山岩体稀土元素特征及矿源研究[J]. 物探与化探, 2002, 26(2): 110-112, 117.
[16] Richards J R. Alkalie-type epithermal gold deposit-A review[C]. In: Thompson, J F H ed. **Magmas, fluid, and ore deposits**[C]. Mineralogical Association of Canada, short course, 1995, 23: 367-400.
[17] Groves D I, Vielreiher N M. The Phalabowra (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa an end-member of the iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group? [J]. **Mineralium Deposita**, 2001, 36: 189-194.
[18] 冯钟燕. 碳酸岩矿床[A]. 刘云从主编. 矿床学参考书[C]. 北京: 地质出版社, 1986, 69-84.
[19] 马玉孝, 张成江, 纪相田, 等. 攀西古裂谷构造-岩浆作用模式[J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 21-24.
[20] 毛德宝. 与碱性岩有关的金矿床[J]. 地质与勘探, 1992, (9): 13-17.
[21] 侯增谦, 田世洪, 谢玉玲, 等. 川西冕宁-德昌喜马拉雅期稀土元素成矿带矿床地质特征与区域成矿模型[J]矿床地质, 2008, 27(2): 145-176.
[22] 《中国矿床发现史·四川卷》编委会. 冕宁县牦牛坪稀土矿[M]. 北京: 地质出版社, 1996, 139-141.
[23] 白 鸽, 袁忠信. 碳酸岩地质及其矿产[A]. 见: 中国地质科学院矿床地质研究所所刊[C]. 北京: 地质出版社, 1985, 13(1): 1-194.
[24] 周玲棣, 王扬传. 赛马和紫金山碱性杂岩体稀土元素地球化学及成因模式[J]. 地球化学, 1991, (3): 229-235.
[25] 王和胜. 辽宁碱性岩及其相关的金矿床与找矿方向[J]. 辽宁地质, 1999, 16(1): 57-69.

ORE-FORMING FLUID EVOLVEMENT AND ITS CONTROLLING TO REE (AG) MINERALIZING IN THE WEISHAN DEPOSIT, SHANDONG

LI Jian-kang[1,2], YUAN Zhong-xin[2], BAI Ge[2], CHEN Yu-chuan[1,2],
WANG Deng-hong[2], YING Li-juan[1], ZHANG Jian[1]

(1. *College of Earth Science and Resource, Chang'an University, Xi'an* 710054, *China*;
2. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing* 100037, *China*)

Abstract: Weishan LREE deposit bears abundant metal sulfides. Recently, it was found that Ag was mineralized with high grade in metal sulfide. In the Weishan deposit, four types of fluid inclusions were fund, they are daughter mineral bearing fluid inclusion, CO_2 bearing inclusion, SO_4^{2-} bearing inclusion and brine inclusion. Thermodynamic features between CO_2 bearing inclusion and brine inclusion are different greatly. Laser Ramon study showed that the daughter minerals in fluid inclusion were silicate, sulfate and carbonate minerals. The SO_4^{2-} bearing inclusions mainly grow in barite and some brine inclusions contain H_2S, and occasionally SO_4^{2-} and HS^- are detected in some brine inclusions. Sulfur isotope showed that the fluid was evolved from magmatic fluid mixed with other original fluid. It was considered that the Weishan deposit experienced silicate magma stage, carbonate magma-fluid transition stage, carbonate fluid stage and metal sulfide fluid stage respectively. Volatile transferred and enriched in different form in different stages. Therefore, in carbonate magma-fluid transition stage and carbonate fluid stage, the REE mineralization occurred, and in metal sulfur stage Ag mineralizing happened. Therefore, Weishan deposit may belong to carbonate type REE-sulfide metal deposit.

Key words: alkaline rocks related REE-Au(Ag) deposit; fluid inclusion; carbonate; Weishan

ISSN 1001-6872(2009)03-0060-09; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Li Jiankang, 33 years old, an associate professor (Doctor) of mineral deposit. Now he is engaged in research on ore-forming fluid.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net