矿物岩石地球化学通报
Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry
Vol. 23 No. 1, 2004 Jan.

黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示

毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 吴开兴
中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002

摘 要: 姚安金矿床两个成矿阶段矿石矿物黄铁矿的 REE 和高场强元素(HFSE)研究结果表明, REE 总量高, LREE 富集、HFSE 和 REE 比值(Th/La、Hf/Sm)小于 1, 成矿流体为富 Cl 的流体体系。

关 键 词: 黄铁矿; 微量元素; 成矿流体
中图分类号: P611 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2004)01-0001-04

运用稀土元素示踪热液体系性质的研究已有相当多的积累[1~6]。研究表明, 热液系统中配合物的种类制约了体系中 REE 的分异。富 Cl 的流体易迁移 LREE, 而 F 则优先络合 HREE, 从而使富 F 和富 Cl 的热液系统表现出不同的 REE 特征。但研究也表明, 富 F 的流体同样能够迁移大量的 LREE[7,8], 单纯运用 REE 判断流体的性质受到限制, 但是联合运用 REE 和 HFSE, 则富 Cl 和富 F 流体呈现出不同的地球化学特征[9~11]。

我国滇西"三江"地区沿哀牢山-金沙江深大断裂及其附近, 分布着一总体呈北西走向的巨型富碱侵入岩带。目前已在该岩带的部分富碱侵入体中发现若干与其有密切时空关系的金矿床, 如姚安金矿床、北衙金矿床、金厂箐金矿床等[12~16]。研究表明, 姚安金矿床的早期成矿作用与矿体两侧的钾质蚀变密切相关, 姚安富碱侵入岩体成岩过程中分异出的岩浆流体提供了早期成矿作用所必需的成矿流体[17,18]。本文通过对姚安金矿床成矿阶段矿石矿物黄铁矿 REE 和 HFSE 地球化学特征的研究, 进一步探讨了成矿流体的性质。

1 地质概况

姚安金矿床位于云南省姚安县境内, 由云南地质一队于 1987 年发现, 已探明金矿脉 19 条, 金品位为(0.45~29.95)×10⁻⁶[19]。姚安岩体呈岩株状侵位于侏罗系妥甸组(J3t)灰褐色粉砂质泥岩地层中, 属于哀牢山-金沙江富碱侵入岩带的一部分, 金矿体产于姚安岩体与侏罗系地层的内外接触带内(图 1)。区内的骨架构造为北西向的断裂, 矿体呈脉状、豆荚状产于主断裂旁侧的次级断裂破碎带中。根据矿脉的穿插关系、矿石结构构造和矿物组合, 可分为

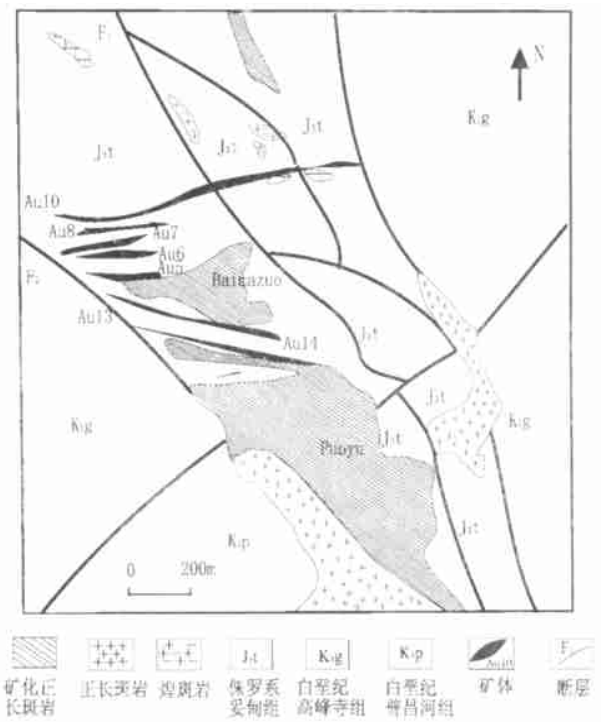


图 1 姚安金矿床矿区地质简图
(据云南省地质 1 队, 1987, 简化)

Fig. 1 Geological sketch map in the Yao'an Au-deposit district

收稿日期: 2003-08-01 收到, 11-05 改回
基金项目: 中国科学院创新项目(KZCX2-101)、国家自然科学基金(40071543, 49925309)和国家 973 项目(G1999043209)资助
第一作者简介: 毕献武(1967—), 女, 研究员, 博士, 矿床地球化学专业, 第九届(2002 年)侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖获得者.

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

两个成矿阶段。早期硫化物阶段(阶段 I):矿石为细脉浸染型,主要矿石矿物有黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿,脉石矿物主要有钾长石、绢云母、石英和方解石。包裹体测温得知其成矿温度为 254~330℃。晚期氧化物+硫化物阶段(阶段 II):矿石呈脉状和角砾状,矿石矿物为黄铁矿和镜铁矿,脉石矿物主要有石英、方解石和绿泥石,成矿温度为 127~165℃。与金矿化关系密切的蚀变为沿断裂带两侧分布的钾长石化、绢云母化、绿泥石化和碳酸盐化。

2 分析方法

称取 500 mg 黄铁矿粉末样品于带不锈钢外套的聚四氟乙烯熔样器中,加入 1 mL HNO_3 于电热板上加热,除硫。然后加入 1 mL HF 和 0.5 mL 的 HNO_3,置于 200℃烘箱中分解 12 h 以上。样品冷却后置电热板上低温蒸干,加入 1mL HNO_3 再蒸干;重复操作 1 次,最后加入 1 mL 500 ng/mL Rh 作内标,2 mL HNO_3 和 5 mL 水,置于 150℃烘箱中溶解残渣 3 h 以上,取出冷却后移至 50 mL 离心管中,定容。样品测试由中国科学院矿床地球化学重点实验室 ICP-MS 分析室完成。

3 结果和讨论

运用 ICP-MS 测定了姚安金矿两个成矿阶段的矿石矿物黄铁矿的 REE 和 HFSE 组成(表 1)。REE 模式采用 Evense (1978) 球粒陨石 REE 数据标准化。

由表 1 和图 2 可见,阶段 I 黄铁矿具有较高的 REE 含量(14.87×10^{-6}~150.05×10^{-6})、强烈富集轻稀土[$(La/Yb)_N$= 10.62~48.45]、弱的正铕异常(δEu= 0.82~1.06),Ce 异常为 0.91~0.94。阶段 II 黄铁矿的 REE 含量为(10.88×10^{-6}~19.00×10^{-6})、强烈富集轻稀土[$(La/Yb)_N$= 29.24~65.85]、铕异常为 δEu= 0.70~0.91,Ce 异常变化范围为 0.93~0.99。两阶段黄铁矿球粒陨石标准化 REE 模式均显示出右倾的曲线。从早期矿化到晚期矿化阶段,黄铁矿的负铕异常增强。

表 1 黄铁矿微量元素组成($\times10^{-6}$)及特征参数

Table 1 The trace element compositions($\times10^{-6}$) of pyrites and parameters

元素	阶段 1						阶段 II		
	YA-25	YA-38	YA-39	YA-41	YA-55-1	YA-45	YA-18	YA-31	YA-55-2
La	4.12	36.5	27.6	41.3	12.3	27.6	4.09	2.83	5.05
Ce	6.88	64.2	48.6	69.8	21.8	49.2	7.32	5.38	9.38
Pr	0.624	6.25	4.83	6.94	2.15	5.20	0.770	0.557	0.882
Nd	1.73	20.9	16.5	23.1	7.12	17.9	2.086	1.29	1.82
Sm	0.348	3.00	2.72	3.33	1.47	4.31	0.424	0.358	0.585
Eu	0.116	0.861	0.817	0.941	0.345	1.59	0.108	0.071	0.161
Gd	0.389	2.20	2.30	2.07	1.02	4.85	0.301	0.245	0.474
Tb	0.050	0.195	0.296	0.204	0.090	0.736	0.030	0.021	0.047
Dy	0.272	0.800	1.54	0.802	0.352	4.22	0.094	0.059	0.282
Ho	0.071	0.189	0.367	0.169	0.074	0.961	0.019	0.014	0.006
Er	0.133	0.424	0.782	0.456	0.173	1.83	0.034	0.027	0.113
Tm	0.016	0.058	0.113	0.080	0.026	0.246	0.007	0.004	0.016
Yb	0.097	0.509	0.851	0.709	0.237	1.76	0.048	0.029	0.117
Lu	0.016	0.064	0.102	0.092	0.030	0.175	0.004	0.002	0.009
Y	1.26	3.81	8.37	4.00	1.79	22.4	0.564	0.354	1.29
Zr	4.14	54.0	22.1	33.1	9.79	36.1	2.30	0.001	0.489
Nb	1.02	3.45	2.36	2.98	0.270	0.869	0.150	0.025	0.134
Hf	0.112	1.66	0.789	0.962	0.302	0.983	0.059	0.004	0.009
Ta	0.082	0.219	0.158	0.276	0.030	0.066	0.036	0.002	0.005
Th	0.828	11.4	2.91	3.85	1.24	7.59	0.447	0.099	0.393
ΣREE	14.87	136.14	107.44	150.05	47.17	120.57	15.34	10.88	19.00
$(La/Sm)_N$	7.46	7.68	6.40	7.81	5.27	4.04	6.08	4.98	5.44
$(Gd/Yb)_N$	3.24	3.49	2.18	2.36	3.48	2.23	5.07	6.83	3.28
$(La/Yb)_N$	28.68	48.45	21.91	39.36	34.97	10.62	57.57	65.85	29.24
δEu	0.96	0.98	0.98	1.02	0.82	1.06	0.88	0.70	0.91
δCe	0.93	0.94	0.93	0.91	0.94	0.92	0.93	0.97	0.99
Hf/Sm	0.32	0.55	0.29	0.29	0.21	0.23	0.14	0.01	0.02
Th/La	0.20	0.31	0.11	0.09	0.10	0.27	0.11	0.03	0.08
Nb/La	0.25	0.09	0.09	0.07	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03
Y/Ho	17.73	20.17	22.80	23.68	24.16	23.32	29.68	25.29	19.60
Zr/Hf	36.95	32.56	28.03	34.40	32.41	36.75	39.02	0.25	52.00
Nb/Ta	12.40	15.75	14.93	10.80	8.89	13.24	4.12	12.60	25.50

分析者:中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室;分析精度< 5%

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

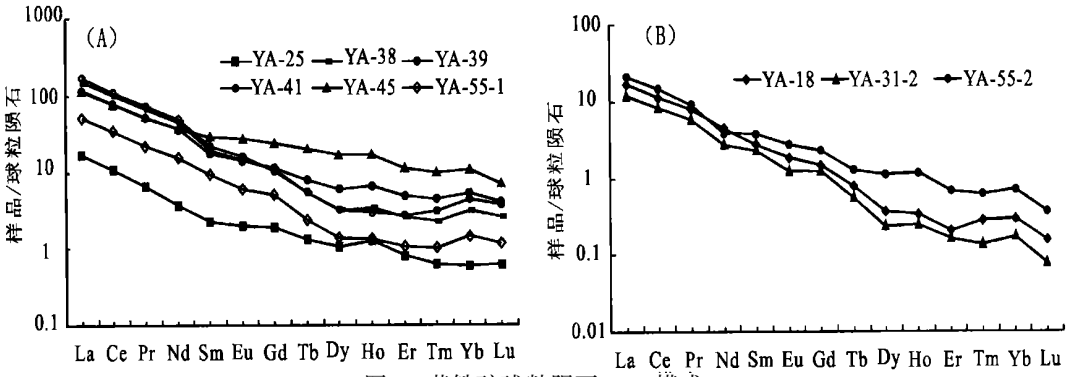


图 2 黄铁矿球粒陨石 REE 模式

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of pyrites

相对于 REE, 两阶段黄铁矿的 HFSE 明显亏损(表 1), Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值均小于 1。阶段 I 黄铁矿的 Y/Ho(17.73~24.16)、Zr/Hf(28.03~36.95)和 Nb/Ta(8.89~15.75)值变化范围比较狭小。阶段 II 黄铁矿的 Y/Ho(19.6029.68)、Zr/Hf(0.25~52.00)和 Nb/Ta(4.12~25.50)值变化范围较大。Y-Ho、Zr-Hf 和 Nb-Ta 具有两两相近的离子半径和电价, 因此 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 在同一热液体系中比值稳定, 但当体系受到干扰变化时, 如发生热液活动和交代作用时, 这些元素对会发生明显的分异, 表现为不同样品之间同一元素对的比值有较大的变化范围[3, 20]。

热液中的 REE 以何种配合物形式迁移, 取决于体系的 pH 值、温度和配阴离子种类。以往认为 F 和 Cl 对 REE 的配合能力有差异: Cl 优先配合 LREE, 而 F 则易与 HREE 结合[1,4,5]。但近年的研究发现, 并非只有富 Cl 的热液才能富集 LREE, 富 F 的热液亦可迁移大量的 LREE[7,8]。另一方面, HFSE 在富 Cl 和富 F 的热液中具有明显不同的地球化学行为, 富 Cl 的热液富集 LREE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1, 而富 F 的热液富集 LREE 和 HFSE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般大于 1[11]。HFSE 很难与 Cl 而易于与 F 结合。因此可以认为, 虽然 F 和 Cl 都能富集 LREE, 只有 F 才能同时有效地富集 LREE 和 HFSE[9, 10]。

矿物的 REE 和 HFSE 模式一般受其晶体结构的制约, 同时受形成矿物之介质的 REE 和 HFSE 特征控制。由于 REE 和 HFSE 很难类质同象代替黄铁矿中的 Fe^{2+}, 它们在黄铁矿中最可能的位置是存在于流体包裹体或晶体缺陷中。这表明黄铁矿中的 REE 和 HFSE 受晶体结构的影响不大, 而应主要受形成黄铁矿之介质的 REE 和 HFSE 特征控制。因此, 姚安金矿床黄铁矿的 REE 和 HFSE 特征基本能代表成矿流体的 REE 和 HFSE 特征[18]。

姚安金矿床早期和晚期成矿流体均相对富集 LREE, 但相对低的 Nb/La、Th/La 和 Hf/Sm 值表明流体亏损 HFSE。根据热液体系 REE 和 HFSE 的地球化学特征, 可以认为姚安金矿床的成矿流体为富 Cl 流体; 相对于早期成矿流体, 晚期成矿流体的 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 值变化范围较大, 可能是有外来热液加入的结果, 这与同位素研究结果[18]相一致, 但外来热液的混入并没有改变流体相对富 Cl 的性质; 晚期成矿流体的 LREE 含量远低于早期流体, 可能是由于外来热液的稀释导致晚期成矿流体的 Cl 含量已有较大幅度降低的结果。

参考文献(Reference):

[1] Alderton D H M, Pearce J A, Potts P J. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1980, 49: 149- 165.

[2] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid- rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. Chemical Geology, 1991, 93: 219- 230.

[3] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, 119: 213- 223.

[4] Flynn T R, Burnham C W. An experimental determination of rare earth partition coefficients between chloride containing vapor phase and silicate melts [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42: 685- 701.

[5] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 4329- 4350.

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

[6] Hopf S. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand [J]. Journal of Geochemical Exoloration, 1993, 47: 333- 357.

[7] Oreskes N, Einaudi M T. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia [J]. Economic Geology, 1990, 85: 1 - 28.

[8] Wang Z. Deposits related to granitoids[A]. Lu H, Chi G and Wang Z, *eds*. Origin and tectonic settings of typical Metallic Deposits (in Chinese) [M]. Geological publishing house, 1995. 183 - 188.

[9] Ayers J C, Watson E B. Apatite/fluid partitioning of rare-earth elements and strontium: Experimental results at 1.0 Gpa and 1000℃ and application to models of fluid-rock interaction [J]. Chemical Geology, 1993, 110: 299- 314.

[10] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction zone fluids [J]. Nature, 1996, 380: 237- 240.

[11] Fu W M, LaFl che M R, Corriveau L. HFSE and REE signatures of sulphides and magnetite in Cl-rich and F-rich hydrothermal systems: a comparative study of two distinct Canadian examples [J]. Chemical Geology, 2003(in press).

[12] 李文桦. 藏东一滇西斑岩铜、铅多金属矿带岩石化学特征及其与成矿的关系[J]. 地质与勘探, 1982, (4): 10- 16.
Li Wenhua. The petrochemical characteristics of ore-related intrusions and their implication to mineralization in the east Tibet - west Yunnan porphyry copper-lead metalliferous zone[J]. Geology and Prospecting, 1982, (4): 10- 16. (in Chinese)

[13] 沈秋伟. 论滇西喜马拉雅期碱性岩浆作用有关的金矿床[J]. 长春地质学院学报, 1991, 21: 403- 410.
Shen Qiuwei. Gold deposits relation to the Cenozoic alkaline magmatic process over mid-Yunnan basin [J]. Journal of Changchun University of Earth Science, 1991, 21(4): 403- 410. (in Chinese with English abstract)

[14] 王会远. 北衙金矿地质特征及成矿地质条件的初步分析[J]. 西南矿产地质, 1993, (2): 17- 24.
Wang Huiyuan. Geological characteristics of the Beiya gold deposit and its ore-forming conditions—A preliminary analysis[J]. Mineral Resources and Geology of Southwest China, 1993, (2): 17- 24. (in Chinese with English abstract)

[15] 向树元, 叶俊林. 新的金矿类型——与碱性岩有关的金矿床[J]. 矿产与地质, 1995, (2): 73- 76.
Xiang Shuyuan, Ye Junlin. A new type of gold deposits — gold deposits associated with alkaline rocks[J]. Mineral Resources and Geology, 1995, (2): 73- 76. (in Chinese with English abstract)

[16] 莆为民, 胡朝平. 鹤庆北衙富碱斑岩侵入体的岩石学特征及其构造环境[J]. 云南地质, 1994, (1): 33-41.
Pu Weimin, Hu Chaoping. Petrological characters and tectonic environment of the Beiya alkali-rich intrusive porphyry at Heqing [J]. Geology of Yunnan, 1994, (1): 33- 41. (in Chinese with English abstract)

[17] Bi Xianwu, Hu Ruizhong, Cornell D H. The origin of altered fluid: REE evidence from primary and secondary feldspars in the mineralization-alteration zone[J]. Ore Geology Review, 2002, 19: 69- 78.

[18] 毕献武, 胡瑞忠, Cornell D H. 富碱侵入岩与金成矿关系: 云南省姚安金矿床成矿流体形成演化的微量元素和同位素证据[J]. 地球化学, 2001, 30(3): 263- 272.
Bi Xainwu, Hu Ruizhong, Cornell D H. Trace element and isotope evidence for the evolution of ore-forming fluid of Yao'an gold deposit, Yunnan province, China [J]. Geochimica, 2001, 30(3): 263- 272. (in Chinese with English abstract)

[19] 云南地质一队, 云南姚安金矿地质普查简报[R]. 1987.
The No. 1 Geological Team of Yunnan Province. The geological survey report of Yao'an gold deposit[R]. 1987. (in Chinese)

[20] Yaxley G M, Green D H, Kamenetsky V. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere[J]. Journal of Petrology, 1998, 39: 1917- 1930.

REE and HFSE Geochemical Characteristics of Pyrites in Yao'an Gold Deposit: Tracing Ore Forming Fluid Signatures

BI Xian-wu, HU Rui-zhong, PENG Jian-tang, WU Kai-xin

Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, *China*

Abstract: This paper deals with results on the rare earth element (REE) and high field strength element (HFSE) geochemical characterization of pyrites from the Yao'an gold deposit. The results show that REE abundance of pyrite is relatively high with strong enrichment in LREE, lower HFSE-LREE elemental ratios (Th/La, Hf/Sm, Nb/La), suggesting a Cl-rich ore forming fluid.

Key words: rare earth element (REE); high field strength element (HFSE); pyrite; Cl-rich fluid

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