卷(Volume)28,期(Number)3,总(Total)113
页(Pages)64-71,2008,9,(Sept,2008)
矿 物 岩 石
JMINERAL PETROL

拉拉铜矿黄铁矿微量元素地球化学特征及其成因意义

周家云[1,2], 郑荣才[2], 朱志敏[1,2], 陈家彪[1]
沈 冰[1], 李潇雨[1], 罗丽萍[1]

(1.中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川成都 610041;
2.成都理工大学"油气藏地质及开发工程"国家重点实验室,四川成都 610059)

【摘 要】 四川会理拉拉铜矿床是我国著名大型富铜矿床,针对该矿床中黄铁矿的微量元素、稀土元素地球化学分析表明:拉拉铜矿经历了早期火山喷发成岩成矿和晚期变质成岩成矿作用。条带状矿石中的黄铁矿Co/Ni比值集中于4.92~79.2之间,落入火山成因黄铁矿区,稀土元素分布具有Eu正异常和轻稀土富集的特征,反映矿床具有伴随河口群火山喷流沉积成岩过程的同生沉积成矿作用。脉状矿石中的黄铁矿Co/Ni比值集中于1.10~3.45,落在热液成因黄铁矿区,稀土元素较河口群岩石及其他典型块状硫化物矿床矿石稀土元素更加富集轻稀土元素,稀土含量变化范围更大,显著的负Eu异常,则又说明,矿床形成的主要成矿作用是伴随新元古代晋宁运动而发生的大规模的变质作用。

【关键词】 拉拉铜矿;黄铁矿;微量元素;地球化学;矿床成因
中图分类号:P588.14 文献标识码:A
文章编号:1001-6872(2008)03-0064-08

0 引 言

拉拉铜矿床位于四川省会理县境内,为我国著名的大型富铜矿床,铜储量超过100×10^4吨,规模居四川省之冠。长期以来,拉拉铜矿的矿床成因一直未形成统一的认识,部分研究者根据拉拉铜矿床地质特征,以及部分成矿元素特征,认为拉拉铜矿是典型的火山喷流-沉积型铜矿床[1];另一些学者根据拉拉铜矿成矿流体多样性和成矿时间的多期性,则认为矿床成矿元素的巨量富集是受晋宁期变质作用的重要影响,相继提出了动力变质热液型[2]、火山沉积-变质层控型[3,4]等多种成因。最近,李泽琴(2002)对矿床进行了再研究,认为它应属于我国首例铁氧化物-铜-金-铀-稀土型矿床,矿床的形成经历了火山喷发和变质热液叠加两个阶段[5]。无论是火山喷流沉积还是变质热液叠加,均强调矿石和矿区古元古代晚期河口群火山岩之间的同源性。前人对拉拉铜矿床的研究工作侧重于矿床地质特征,Pb,S,H,O和Re-Os同位素地球化学以及微量元素和稀

收稿日期:2008-04-09; 改回日期:2008-08-10
基金项目:科技部国际科技合作项目(2005DFA20063)
作者简介:周家云,男,35岁,工程师(博士),矿床学专业,研究方向:矿床地球化学.
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

土元素研究则较为薄弱, 研究在前人研究的基础上, 从矿石矿物的微量元素、稀土元素出发, 探讨拉拉铜矿床火山喷流沉积、变质热液叠加矿床成因的地球化学证据。

1　矿床地质背景

拉拉铜矿区在大地构造上位于 SN 向延伸的川滇被动陆缘裂谷系中部, EW 向会理-东川坳拉槽的西端[6, 7]。坳拉槽南界宝台山-九龙深大断裂控制了古元古代河口群含 Cu-Fe 细碧角斑岩系和新元古代辉长岩群的分布, 应是古元古代细碧角斑岩溢流到地表和新元古代辉长岩侵入地表的通道。区内出露地层主要有下元古界河口群, 中元古界通安组, 三叠系白果湾组煤系岩层及第四系。矿区构造以断裂为主, 其方向与区域构造线方向一致, 分为 NWW 向和 NNE 向两组, NWW 向构造形成较早, 与成矿关系密切。区内经历了多次构造岩浆活动, 与成矿有关的岩浆活动主要表现为河口期和晋宁期的岩浆活动。河口期火山岩是赋矿层位, 同时构成河口群地层的主体部分。晋宁期岩浆活动以基性岩浆侵入为主, 区域上广泛分布于拉拉、黎溪和通安地区, 侵入于河口群、通安组中(图 1)。

作为矿体直接围岩的河口群地层为一套浅变质(绿片岩相) 的火山-沉积岩, 根据建造特征, 可分为 3 个不同的火山喷发-沉积旋回, 每个旋回以正常沉积开始, 至火山喷发沉积结束而告终。最早的火山喷发以钾质为主, 表现为富钾而贫钠, 以钾质角斑岩为其代表。越后的火山喷发越富钠而贫钾, 以钠质角斑岩为代表, 即以石英钠长岩为主。

拉拉铜矿的矿体严格产于中部火山变质岩段的上部层位 Pp_4^3 的钠质火山岩层位中。矿体呈层状、似层状、透镜状产出, 叠瓦式排列, 与围岩产状一致, 同步褶皱或错断, 局部膨缩分枝复合明显(图 2)。其他层位均未见矿体产出, 而且根据川地 403 队化探资料, 河口群变钠质火山岩层中 Cu, Co, Mo 等主要成矿元素含量分别可达 137×10^{-6}~ 236×10^{-6}, 3.6×10^{-6}~ 6.6×10^{-6} 和 2.6×10^{-6}~ 8.5×10^{-6}, 分别高出这些元素地壳平均丰度值的几倍至一个数量级①, 从而也说明了早期火山喷流沉积成矿作用的存在。此外, 在黑云母片岩和石英钠长岩等岩性过渡带或在这些岩石交替频繁、相变剧烈的部位, 矿化较均匀, 矿化富集程度高, 矿体连续性好, 说明成矿还具有明星的岩性控制特点。

黄铁矿在拉拉铜矿床矿石中分布广泛, 含量较高, 并具有多期多成因的特征。根据矿石成矿岩石类型及矿石结构构造特征可将矿石划分为条带状(条纹状) 矿石和脉状(网脉状) 矿石两类。条带状(条纹状) 矿石产于层纹状石英钠长岩、磁铁石英钠长岩、黑云母片岩中, 金属矿物呈单体或粒状集合体沿岩石片理定向排列, 矿石中黄铁矿粒度较细, 一般在 0.05 mm~ 0.1 mm 左右, 自形或半自形, 以五角十二面体为主, 少量为立方体, 矿物普遍具碎裂现象, 常与磁铁矿、黄铜矿、辉钼矿等矿物共生; 脉状(网脉状) 矿石主要指金属矿物和黑云母、石英、方解石等脉石矿物一起沿岩石或早期矿脉裂隙充填、交代而形成脉状、网脉状矿石。矿石中黄铁矿粗大, 以立方体为主, 五角十二面体次之, 还可见黄铁矿包围早期黄铜矿、磁铁矿及围岩角砾, 并具嵌边结构, 这种结构是黄铁矿重结晶的重要标志[8]。

拉拉铜矿床 S 同位素分析显示, 矿床硫源主要有来自海水硫酸盐的还原作用, 也有火山喷发作用

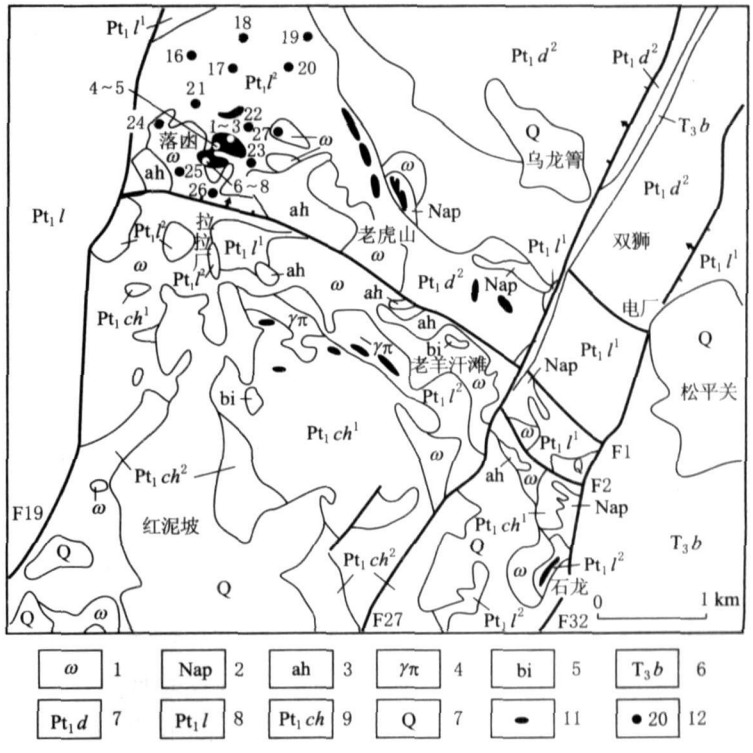


图 1　拉拉铜矿床地质略图

1. 辉长岩; 2. 石英钠长岩; 3. 角闪钠长岩; 4. 花岗斑岩; 5. 侵入角砾岩; 6. 上三叠统白果湾煤组; 7. 大云山组; 8. 落凼组; 9. 长冲组; 10. 第四纪; 11. 铜矿体; 12. 取样位置; F19. 沙河铺断层; F32. 关河断层

Fig. 1　Simplified geological map of in the Lala area

①李承德, 程德荣, 余孝伟. 会理拉拉铜矿矿床中金的赋存状态分布规律及成矿机制研究[R]. 成都地质学院矿床教研室, 1990, 1-95.

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

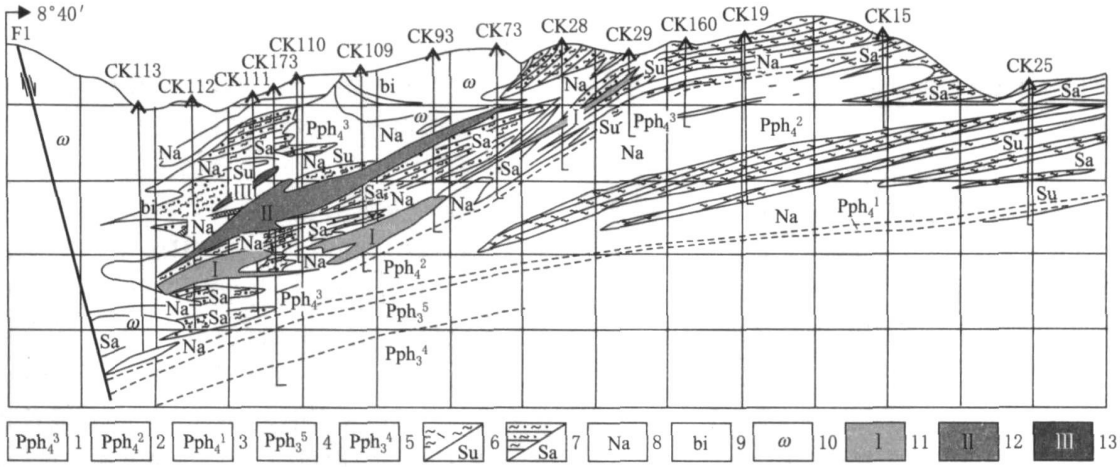


图 2 拉拉铜矿落凼矿区Ⅷ号剖面示意图(据 403 地质队, 1974)

1. 变质钠长岩; 2. 变钠质火山岩; 3. 石榴黑云母; 4. 钠质白云石英片岩; 5. 石榴角闪片岩; 6. 黑云钠长片岩; 7. 白云石英片岩; 8 变质钠长石、石英钠长岩; 9. 侵入角砾岩; 10. 辉长岩; 11. 1 号矿体; 12. 2 号矿体; 13. 3 号矿体

Fig. 2 Sketch for section Ⅷ at the Luodang district of Lala copper mine

从深部带来的地幔硫。氢、氧同位素分析显示, 矿床成矿早期(火山喷发-沉积期) 的成矿流体主要来自岩浆水和海水, 而成矿中晚期(动力变质及区域变质期) 的成矿流体则为变质水及大气降水的混合[3]。同时, 河口群年龄明显地集中在1 700 Ma~ 2 000 Ma 和 800 Ma~ 1 000 Ma 两个年龄区段, 前者应为河口群生成年龄, 后者则代表了晋宁期构造改造及热事件时间[3, 7, 9, 10]。前人研究得到的矿石年龄与河口群生成年龄相差甚远, 而与河口群变质年龄相近, 集中在 800 Ma~ 1 000 Ma[3~ 5], 说明矿床的形成经历了一个漫长而又复杂的地质过程, 是多期次、多阶段, 多种成矿作用相互叠加的最终结果。来自上地幔火山岩浆的成矿物质, 一部分伴随海底火山喷发-沉积成岩, 发生聚集、富集成矿, 一部分则分散在火山建造之中, 在后期变质过程中, 被热液活化, 再次迁移富集, 导致矿床的形成。

2 样品分析及结果

2.1 样品采集与分析方法

系统采集拉拉铜矿落凼矿区Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ矿体中条带状(条纹状) 和脉状(网脉状) 矿石样品, 以及河口群火山岩、辉长岩岩石样品, 分析矿石样品中黄铁矿的稀土元素和 Co, Ni 元素含量, 河口群火山岩、辉长岩样品的稀土元素含量。矿石样品的处理过程照文献[11], 样品经过室内洗净晾干, 挑选内部新鲜部位, 粉碎到 60 目~ 80 目, 通过人工重砂法从样品中分离出黄铁矿, 再在双目镜下手工挑选出黄铁矿, 纯度高于 99%。选好的黄铁矿样品用纯净水超声清洗, 除去吸附在表面的杂质, 清洗干净的样品在 40 ℃下烘干, 称取约 50 mg 放入干净的 Teflon 溶样罐中, 加入 1 ml HNO_3 和 1 ml HCl 置于电热板上, 约 120 ℃的条件下溶解 1 d~ 2 d, 使硫化物完全溶解。蒸干溶液, 待完全蒸干后, 加入 1 ml HF 和 1 ml HNO_3 溶解残渣两天, 再蒸干溶液, 加入 HNO_3, 反复蒸干。最后蒸干的样品用 30% 的 HNO_3 提取, 加入 500 ng 的 Rh 作为内表, 将溶液定容到 50 ml。上述定容好的溶液在中国地质科学院矿产综合利用研究所用等离子质谱仪(ICP-MS) 上测试稀土元素和 Co, Ni 微量元素含量。经重复样检测, 分析精度优于 5%。岩石样品经过室内洗净晾干, 挑选内部新鲜部位, 用化学纯乙醇清洗过的玛瑙研钵手工研磨到(-) 200 目, 然后送样分析。岩石稀土元素在中国科学院同位素和地球化学实验室由等离子质谱仪(ICP-MS) 完成, 详细分析方法见文献[12], 分析精度优于 1%~ 3%。

2.2 分析结果

2.2.1 *微量元素* 前人对矿区主要岩石、矿石作过一些微量元素地球化学研究(表 1), 结合对矿石中黄铁矿 Co, Ni 的分析结果(表 2) 可以看出: 矿石中虽然一些元素含量变化较大, 但多数微量元素组成与河口群岩石比较接近, 而与辉长岩相差较远。矿石中 Ag, Cu, Mo, Co, La, Y, Sn, Yb 等元素的富集系数均大于 2, 为强富集元素, Pb, Zn, Ni, Mn 的富集系数 1~ 2, 为中等富集元素, 其他元素富集系数 < 1。矿石中的 Cu, Mo, Co 等元素比河口群含量高出 1 个~ 2 个数量级, 而 Zr, Cr, Nb 等元素含量低于河口群。矿石黄铁矿中 Co, Ni 质量分数都较高, 平均分别高达1 515.9 × 10^{-6} 和 207.4 × 10^{-6}, 而 w(Ni) 变化较大, 变化于6.7 × 10^{-6} ~ 675 × 10^{-6} 之

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

间。

同时, 不同类型矿石 Co, Ni 含量存在明显差异, 条带状矿石黄铁矿中 Co 变化于 553 $\times 10^{-6}$ ~ 6 600 $\times 10^{-6}$, Co/ Ni 比值较高, 变化于 4. 92~ 79. 2, 脉状矿石黄铁矿中 Co 含量比条带状矿石黄铁矿中 Co 含量低, 变化于 18 $\times 10^{-6}$ ~ 943 $\times 10^{-6}$, Co/ Ni 比值低, 变化于 1. 10~ 3. 45, 反映了两种矿石的不同成因。

2.2.2　*稀土元素*　拉拉铜矿区河口群火山岩、辉长岩和矿石中黄铁矿的稀土元素含量测试结果(表 3) 表明。矿石稀土元素总量高, 变化大, 最高为 1 597. 7 $\times 10^{-6}$, 最低为 314. 7 $\times 10^{-6}$, 平均为 637. 52 $\times 10^{-6}$。轻稀土元素含量高于重稀土元素含量, LREE/ HREE 比值大, 变化稳定, 最高为 9. 42, 最低为 3. 15, 属 LREE 富集型。根据矿石的 REE 分配模式可分为两种类型: (1) 正 Eu 异常型(图 3a), REE 配分模式呈右倾曲线, 轻稀土元素和重稀土元素分馏差别较大, 轻稀土元素分布较陡, $(La/Sm)_N$ 分别为 3. 78~ 14. 02, 重稀土元素则比较平坦, $(Gd/Yb)_N$ 为 1. 53~ 3. 43; (2) 负 Eu 异常型(图 3b), REE 配分模式也呈较陡右倾曲线, 轻稀土元素分布较陡, 重稀土元素平坦, $(La/Sm)_N$ 为 8. 52~ 11. 64, $(Gd/Yb)_N$ 为 1. 72~ 2. 61。

河口群火山岩与矿石黄铁矿的稀土元素特征相似, 它的稀土总量也高, 变化大, 最高为 1 805 $\times 10^{-6}$, 最低为 205. 1 $\times 10^{-6}$, 平均为 770. 79 $\times 10^{-6}$, 轻稀土元素含量高于重稀土元素, LREE/ HREE 比值中等、稳定, 最高为 13. 22, 最低为 3. 13, 属 LREE 富集型。REE 配分模式呈较缓的右倾曲线, 也具有正 Eu 异常和负 Eu 异常两种特征(图 4a, 图 4b) 。具正 Eu 异常样品的岩石结构保留较好, 远离矿(化) 体, 而具有负 Eu 异常的岩石常常与矿(化) 体共生, 反映出与矿化之间的密切关系。

辉长岩稀土元素总量相对于矿石黄铁矿及河口群火山岩则相对较低, 变化稳定, 最高为 268. 96 $\times 10^{-6}$, 最低为 261. 84 $\times 10^{-6}$, 平均为 266. 09 $\times 10^{-6}$。岩石的轻稀土元素含量高于重稀土元素, LREE/ HREE 比值一般, REE 配分模式呈较缓的右倾曲线, 属 LREE 中等富集的分配型式(图 5) , 但

表 1　拉拉铜矿床微量元素测定结果. $w(B)/10^{-6}$

Table 1　Data for trace elements from the Lala copper deposit (in [$\times 10^{-6}$])

序号	产状	Ag	Be	B	Cu	Pb	Zn	Mo	Co	Ni	V	Cr	Mn	Ba	Sr	Nb	Zr	La	Ga	Y	Sn	Yb
岩 1	河口群	0.78	1.14	5.4	1 180	4.1	28	5.4	17.8	13.4	2.7	13.4	96	610	16	33.4	1 000	227	8.5	90	11	10
岩 2		0.23	0.74	3.8	500	3.7	30	3	10.8	27	100	18.1	270	7.4	17	12.6	260	85.6	10.8	6.5	5	1.4
岩 3		0.54	1.03	5.4	400	8.1	87	0.8	54	137	202	118	340	66	14	18	83	82.4	23.4	9.7	12	2
岩 4		1.32	1.14	6.2	530	15.1	79	0.86	39	114	201	83	980	46.4	34	10	13.4	136	23.4	15	8.2	3
岩 5		0.37	0.49	2.1	250	3.7	26	43	2	1.7	20.5	1.1	1 070	4.6	25	75	800	110	12.3	22.4	36	3.1
LD$_2$-15		0.17	0.98	5.6	870	17.6	38	33	34	29.4	16	45.4	560	32	6.2	7.3	57	46	6.6	12	9.4	2
LD$_2$-25		0.12	0.53	0.8	300	16	156	6.4	2	5.4	2.9	4.2	530	28	15	50	600	112	5.7	23.2	5.5	4
LD$_2$-27		0.28	0.5	1.8	680	8.4	122	3.3	46	4.6	16	4.9	2 650	44.4	190	12	52	182	4.2	56	23	7.4
平均		0.476	0.82	3.89	588.75	9.59	70.75	11.97	25.7	41.56	70.14	36.01	812	104.9	39.65	27.3	154.3	110.13	11.9	29.4	13.76	4.11
LD$_2$-67	辉长岩群	0.23	1.07	5.4	460	135	1 110	2.9	22	267	181	390	1 080	322	900	22.6	250	100	17.9	27.5	6.8	2.45
6-4-3		0.15	1.53	3.6	154	87	3 500	3.2	11.3	128	68	270	1 240	42.2	18.1	6.8	231	21.6	12.5	17	2.6	2.7
平均		0.19	1.3	4.5	307	111	2 305	30.5	67.5	197	124	330	1 160	372	540	14.7	240	61	15	22	4.7	2.6
矿 11	矿石	1.38	1.65	8.6	42 000	15.2	56	31	7.2	28.6	42	8.9	2 270	142	36	10.6	74	260	14.7	46.4	27	5
矿 12		6.5	0.66	8.4	130 000	18.4	114	16	158	280	38.4	2.5	1 600	132	36	6.1	98	236	15	33	34	4.4
矿 13		1.04	0.8	4.3	27 000	11.6	142	21.5	68	82	93	7.1	1 160	233	60	7.9	58	92	10.7	35.3	9.8	4.6
矿 14		1.5	0.64	3.8	70 000	18.4	32	330	110	88	46	1.8	820	170	48	34	120	550	9.8	103	23	7.4
矿 15		4.9	0.78	4.5	150 000	13.5	26	60	130	126	69	4.6	680	680	50	8.3	83	320	12.1	45.4	15	4.3
矿 16		15	0.68	6	200 000	22.4	108	36	110	106	8.6	1	1 040	31.3	20	5.3	44	300	13.3	42	100	4.7
矿 17		1.7	0.56	2.9	43 000	16	34	3.7	32	13.8	240	2.7	1 540	87	77	7.9	56	87	10.4	27.4	9.8	3.9
矿 18		2.85	0.98	5.2	120 000	13.5	48	200	94	38.8	39	7.1	1 260	233	55	12.6	68	286	10.8	51	25	5.6
矿 19		1.26	1.14	22.5	36 000	12.6	34.6	70	84	82	100	16.7	800	93	24	20.8	260	378	16.6	62	19	5.2
平均		4.01	0.88	7.36	90 888	15.7	66	85	88	94	75	5.8	1 241	200	45	12.6	95.7	278.8	12.6	49.5	29.2	5

注: 岩 1~岩 5, 矿 1~矿 9 数据引自李承德、冯祖杰、宋　嘉. 会理拉拉铜矿矿床中金的赋存状态分布规律及成矿机制研究[R]. 成都地质学院矿床教研室, 1990, 1-95.

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

表 2 拉拉铜矿黄铁矿 Co, Ni 分析结果. $w(B)/10^{-6}$

Table 2 Content of Co and Ni of pyrites in the Lala copper deposit (in [$\times 10^{-6}$])

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
样号	KS1	KS2	KS3	KS4	KS5	KS6	KS7	KS8	KS9	KS10	KS11	KS12	KS13	KS14	KS15
矿石类型	脉状	条带状	脉状	脉状	条带状	条带状	脉状	条带状	条带状	条带状	条带状	脉状	条带状	脉状	脉状
Co	480	720	690	100.2	560	553	830	3 320	4 200	6 600	2 500	18	1 190	943	34
Ni	360	56	200	68	36.3	88	590	675	53	363	96	6.7	36.3	452	31
Co/Ni	1.33	12.86	3.45	1.47	15.43	6.28	1.41	4.92	79.25	18.18	26	2.69	32.8	2.09	1.1

注: 中国地质科学院矿产综合利用研究所测试, 取样位置见图 1

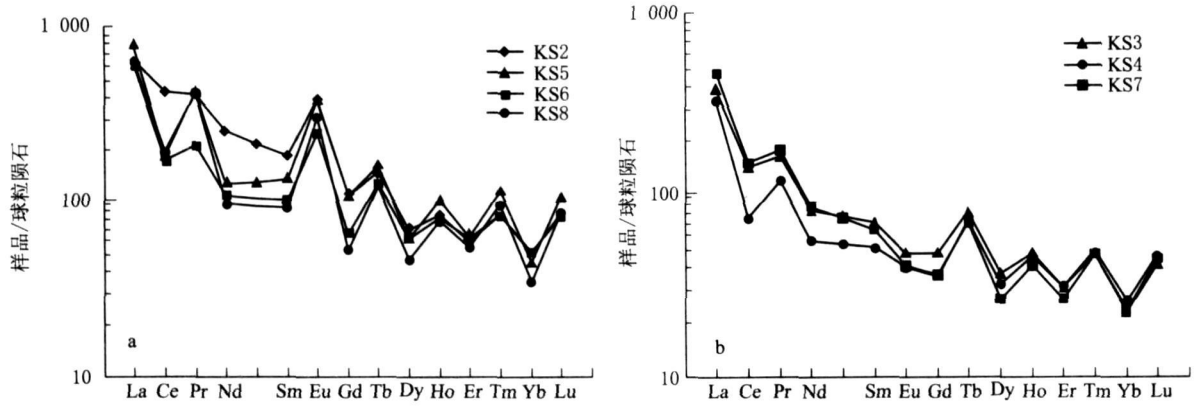


图 3 拉拉铜矿矿石稀土元素标准化分配图(球粒陨石据 Taylor and Metennan, 1985)

Fig. 3 REE distribution patterns of the Lala copper deposit

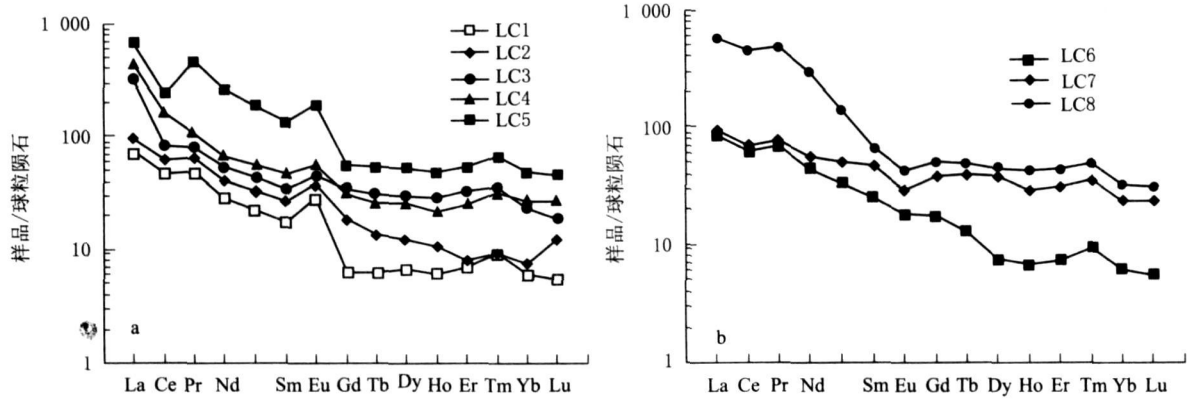


图 4 拉拉铜矿河口群火山岩稀土配分图解(球粒陨石据 Taylor and Metennan, 1985)

Fig. 4 REE distribution patterns of volcanic rocks from the Hekou Group

是存在不同程度的 Ce 亏损(Ce/Ce^{*} = 0.66~ 0.74) 和 Eu 正异常(Eu/Eu^{*} = 1.22~ 1.77), 表明岩体在岩浆结晶过程中存在明显的斜长石堆晶作用。

3 讨 论

拉拉铜矿矿石和河口群火山岩具有相同的微量元素特征, 而与辉长岩群差别较大, 说明矿石和河口群具有同源性。矿石、河口群火山岩显著富集 Ag, Cu, Mo 和 Sn, 亏损绝大多数其他微量元素, 尤其是那些在沉积过程活动性较差且在海水中停留时间较短的元素, 如 Zr, Nb 等, 这与我国晚古生代大陆地壳断裂坳陷带中的华南型块状硫化物矿床[13] 较为一致。而 Zr, Nb 等微量元素低则通常归因于较快的堆积速度和沉积物的快速埋藏[14], 说明了矿床的

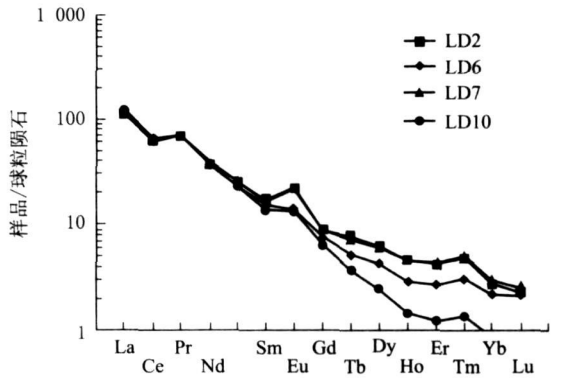


图 5 辉长岩稀土配分图解
(球粒陨石据 Taylor and Metennan, 1985)

Fig. 5 REE distribution patterns of the gabbro

沉积同生成因。但是, 矿石和河口群火山岩微量元素相比, 矿石中 Cr, Zr, Nb 明显较低, 而 B, Cu, Mo, Co, Ni, La, Sn 显著富集, 显示了两者之间的局部不

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

协调性, 这可能与矿床的后期变质成矿作用有关, 因为 B, Cu, Mo, Co, Ni, La, Sn 等离子在岩石变质过程中相对具有较强的活动性而易进入变质流体, Cr, Zr, Nb 等高场强元素在岩石变质过程具有惰性而不易进入流体, 结果含矿岩层在后期变质过程中易形成富含 Cu, Mo, Co, Ni, La, Sn 等相对活动性元素而亏 Zr, Nb 等惰性元素的成矿流体[15]。

矿床中某些矿物的元素含量及比值的变化主要受控于形成条件及作用。也就是说, 同一种矿物中元素含量及其比值因成矿作用不同而变化, 即存在矿物的化学成分标型。因此, 人们可利用这些特征来探讨矿床成因。由于金属硫化物矿床中都有黄铁矿存在, 绝大多数金属矿床都或多或少与黄铁矿共生产出, 有的甚至直接赋存于黄铁矿中。因此, 通过研究黄铁矿中元素含量及其比值, 对探讨矿床成因、确定成矿物质来源都具有十分重要的意义[11]。目前研究较多的是黄铁矿中 Co, Ni 含量及 Co/Ni 比值和 Se, Te 含量及 S/Se, Se/Te 比值。研究表明, Co^{2+}, Ni^{2+} 在黄铁矿中替代 Fe^{2+}, FeS 和 CoS 可形成连续固溶体, NiS 形成不连续固溶体, 所以在分异过程中, Ni 进入固相, Co 则富集于残余热液中。Bralia A 等(1979)在研究不同成因类型黄铁矿 Co, Ni 含量后认为, 沉积黄铁矿之 Co, Ni 含量普遍较低, Co/Ni< 1, 平均值为 0.63; 热液(脉状)黄铁矿的 Co, Ni 含量及 Co/Ni 比值变化较大, 1.17< Co/Ni< 5; 火山喷气块状硫化物矿床以高 Co 含量(平均含量 480×10^{-6}), 低 Ni 含量(小于 100×10^{-6})及高 Co/Ni 比值(5~50, 平均 8.7)为特征。本矿床黄铁矿中 Co 含量高, 平均含量高达 $1\,515.9\times10^{-6}$, 与火山喷气块状硫化物矿床相似, 而黄铁矿中 Ni 含量也高, 平均含量也达 207.4, 且变化较大, 变化于 6.3×10^{-6}~675×10^{-6}之间, 又与热液黄铁矿的特征相似。其中, 条带状矿石黄铁矿 Co 含量普遍较高(553×10^{-6}~$6\,600\times10^{-6}$), Co/Ni 比值高(4.92~79.2), 反映了黄铁矿的火山喷流成因。脉状矿石黄铁矿中 Co 含量变化较大, 个别样品 Co 含量较高(如 KS3 为 690×10^{-6}, KS7 为 830×10^{-6}, KS14 为 943×10^{-6},), 其余样品 Co 含量低(18×10^{-6}~480×10^{-6}), 而所有样品的 Co/Ni 比值普遍低(1.10~3.45), 总体上反映了黄铁矿的热液成因, 部分高 Co 黄铁矿则可能是继承了早期火山成因黄铁矿发育而成, 因为在矿相学研究中已观察到少量自形黄铁矿包裹早期黄铜矿、黄铁矿及围岩角砾现象。与毛光周[11]对黄铁矿中的 Co/Ni 进行比较, 在图 6 中, 条带状矿石黄铁矿投点主要落在火山成因区域及其附

表 3　拉拉铜矿岩石、矿石稀土元素分析结果. $w(B)/10^{-6}$

Table 3　Rare earth elements of ores and rocks (in [$\times10^{-6}$])

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
样号	KS1	KS2	KS3	KS4	KS5	KS6	KS7	KS8	LC1	LC2	LC3	LC4	LC5	LC6	LC7	LC8	LD2	LD6	LD7	LD10
对象	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	钠长岩	钠长岩	钠长岩	钠长岩	角斑岩	角斑岩	钠长岩	钠长岩	辉长岩	辉长岩	辉长岩	辉长岩
La	433.3	152.4	140.6	121.3	184.6	143.4	173.4	150.5	38.6	49.6	165.3	231.4	347.1	44.1	49.6	303.1	60.23	63.05	58.99	66.44
Ce	302	264.1	136	71.8	113.5	106.7	144.1	120.2	81.9	107.7	143.6	280.8	422.4	109.1	122.1	789.8	109.1	108.5	109.7	113.5
Pr	228.5	39.2	22.5	16.7	40.5	20.5	24.5	40.3	9.9	13.2	16.48	22	94.8	14.4	16.1	98.9	14.81	14.19	14.51	14.62
Nd	196.8	119.4	58.7	40.1	60	50.3	62.5	46.1	41.6	58.7	76.8	96	373.5	64	80	426.8	54.85	52.79	55.22	52.7
Sm	114.7	28.1	16.5	12.1	20.6	15.6	14.9	14.3	9.1	13.9	18	24.3	69.4	13.2	24.3	34.7	8.82	7.95	8.67	7.3
Eu	59.8	22.8	4.2	3.5	22.4	14.4	3.6	17.9	5.3	7.1	8.6	10.6	36.7	3.4	5.5	7.8	4.26	2.63	4.05	2.58
Gd	68.4	22.5	14.9	11	22.3	13.6	11.2	11	4.6	13.8	25.2	23	41.3	12.9	27.5	36.7	6.63	5.7	6.47	4.69
Tb	43.7	5.5	4.7	4.2	6.1	4.8	4.1	4.6	0.8	1.7	3.9	3.3	6.8	1.6	5	6.1	0.95	0.67	0.9	0.47
Dy	32.8	17.7	14.2	12.3	15.7	15.5	10.2	12.1	5.1	9.2	22.9	20	40	5.7	29.2	34.3	4.74	3.2	4.69	1.86
Ho	29.2	4.8	4.1	3.9	5.8	4.6	3.5	4.4	1.1	1.9	5.1	3.8	8.7	1.2	5.1	7.7	0.83	0.52	0.82	0.27
Er	26.2	9.9	7.7	7.8	10.5	10.1	6.7	9.1	3.2	3.7	15	11.2	25.1	3.3	14.2	20.6	1.97	1.25	2.07	0.55
Tm	23.1	2.2	1.7	1.8	3	2.2	1.7	2.5	0.5	0.5	1.9	1.7	3.6	0.5	1.9	2.6	0.26	0.17	0.27	0.07
Yb	19.9	8.7	5.7	6.4	7.7	8.9	5.8	6	3	3.7	11.2	13	23.8	3	11.2	15.6	1.35	1.06	1.47	0.42
Lu	19	2.2	1.6	1.8	2.7	2.1	1.7	2.2	0.4	0.9	1.4	2	3.4	0.4	1.7	2.3	0.17	0.16	0.19	0.06
ΣREE	1 597.7	699.5	433.1	314.7	682	402.7	467.9	502.6	205.1	285.6	515.38	893.1	1 805	276.8	395.4	1 789.9	268.96	261.84	268.02	265.54
L/H	5.09	8.52	6.93	5.4	3.15	5.52	9.42	7.93	9.97	7.07	4.95	10.45	10.83	8.68	3.13	13.22	14.92	19.56	14.89	30.63
Eu/Eu*	1.91	2.69	0.8	0.91	4.16	0.9	0.82	4.21	2.38	1.66	1.33	1.45	2.06	0.84	0.95	0.98	1.75	1.22	1.7	1.35
Ce/Ce*	0.22	0.79	0.52	0.33	0.22	0.41	0.46	0.2	0.77	0.78	0.42	0.9	0.75	0.82	0.81	0.86	0.67	0.66	0.69	0.66

注: 中国地质科学院矿产综合利用研究所测试, 取样位置见图 1

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

近,而脉状矿石黄铁矿投点则主要落在热液成因区域及其附近,进一步说明矿床确实曾经历了早期火山喷流成矿和后期变质成矿作用。

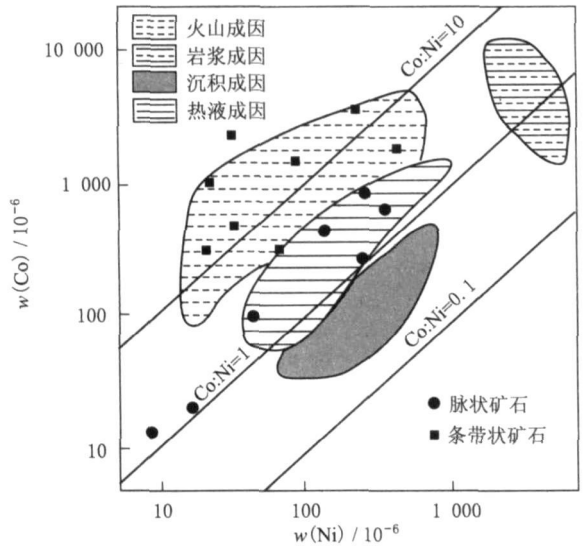


图 6 拉拉铜矿中黄铁矿的 Co/Ni 分布图
(不同地质环境边界的定义据 Bajwah *et al*, 1987[16]; Brill, 1989[17])

Fig. 6 Co/Ni distribution diagram for pyrites from Lala copper deposit

REE 分布模式是指示火山成因矿床的重要标志。目前,对火山喷气成因矿床矿石 REE 地球化学特定的研究,无论是通过矿石间接地判别方法,还是从矿石流体包裹体中直接测定结果,都表明块状硫化物矿床成矿流体的 REE 分配模式均为轻稀土富集型,具有明显的 Eu 正异常特征。这是因为无论在现代还是古代高温地热循环系统中喷溢的成矿流体,普遍都具有高温酸性低氧逸度的性质。在这种状态下,稀土元素 Eu 以 Eu^{2+} 形式出现,导致了成矿热流体出现 Eu 异常富集的情况。由此可见,REE 的 Eu 正异常是火山喷流及其有关热水沉积型块状硫化物矿床的可靠识别标志[18]。现代海底热液系统的研究表明,硫化物具有与热液流体相似的 REE 组成特征[19],同时,REE^{3+} 的离子半径(0.977×10^{-10}~ 1.16×10^{-10})与 Fe^{2+} 的离子半径(0.78×10^{-10})相差较远,REE^{3+} 替换黄铁矿矿物中阳离子是比较困难的,硫化物中的 REE 主要赋存在流体包裹体中,因此,硫化物的 REE 组成特点应该可以直接反应成矿流体中的 REE 组成特点[20]。

拉拉铜矿矿石稀土元素分布模式分为正 Eu 异常和负 Eu 异常两种类型(图 3a,图 4b),与河口群一致,都有轻稀土富集的特征,其中条带状矿石具有 Eu 正异常,可与许多块状硫化物矿床矿石及其共生的喷流岩相对比,显示了拉拉铜矿具有火山喷流同生沉积成矿作用。但是,拉拉铜矿矿石样品稀土元素较河口群岩石及其他典型块状硫化物矿床的矿石稀土元素还具有更加富集轻稀土元素,稀土含量变化范围较大,以及脉状矿石显著的负 Eu 异常特点,这可能是后期变质成矿作用叠加的结果。因为轻稀土元素较重稀土元素相容性差,在较低的温度和压力下,轻稀土较重稀土容易进入熔融流体中,所以在岩石遭受区域变质、热动力变质过程中,原岩将发生变质和脱水形成相对富集轻稀土元素而亏损重稀土的变质流体。同时,Eu 是一个很特殊的变价元素,成矿流体在后期变质作用过程中由酸性与还原条件变成碱性与氧化条件下,Eu^{2+} 离子会变成 Eu^{3+} 离子而迁移出岩石,造成矿石 Eu 负异常[18]。

此外,陈好寿等较为系统的研究了拉拉铜矿体中铅、硫、氢和氧同位素组成,认为拉拉铜矿确实经历了早期火山喷发成岩成矿到晚期变质成岩成矿作用[3]。前人研究还表明拉拉铜矿的生成年龄主要集中在 928 Ma~ 1 005 Ma 和 833 Ma~ 887 Ma 两个年龄段[3~5]。前者代表了新元古代早晋宁运动会理-东川坳拉槽回返褶皱封闭阶段,后者则代表了新元古代晚晋宁运动地幔上涌拉张阶段[21]。可见,矿床的后期变质成矿作用与晋宁运动密切相关。

4 结 论

拉拉铜矿石矿物微量元素、稀土元素地球化学分析表明,拉拉铜矿经历了早期火山喷发成岩成矿到晚期变质成岩成矿作用。矿石的稀土元素球粒陨石标准化配分模式都和矿区河口群对应模式相似;条带状矿石中的黄铁矿 Co/Ni 比值集中于 4.92~ 79.2 之间,落入火山成因黄铁矿区,稀土元素分布具有 Eu 正异常和轻稀土富集的特征,反映了矿床具有伴随河口群火山喷流沉积成岩过程的同生沉积成矿作用。而矿石中 Cr, Zr, Nb 明显较低,而 B, Cu, Mo, Co, Ni, La, Sn 显著富集,显示了两者之间的局部不协调性,脉状矿石中的黄铁矿 Co/Ni 比值集中于 1.10~ 3.45,落在热液成因黄铁矿区,稀土元素较河口群岩石及其他典型块状硫化物矿床矿石稀土元素更加富集轻稀土元素,稀土含量变化范围更大,显著的负 Eu 异常,则又说明,矿床形成的主要成矿作用是伴随新元古代晋宁运动而发生的大规模的变质作用(包括区域变质作用和热变质作用),使成矿物质从地层中发生活化、迁移、富集,最终导致矿床的形成。

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

参考文献

[1] 陈根文, 夏 斌. 川拉拉铜矿床成因研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 20(1): 42-44.
[2] 申屠保涌. 钠长岩类地质地球化学特征及变质变形与铜矿的形成——以四川会理拉拉铜矿床为例[J]. 沉积与特提斯地质, 2000, 20(3): 77-91.
[3] 陈好寿, 冉崇英. 康滇地轴铜矿床同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1992, 20-74.
[4] 孙 燕, 舒晓兰, 肖渊甫. 四川省拉拉铜矿床同位素地球化学特征及成矿意义[J]. 地球化学, 2006, 35(5): 553-559.
[5] 李泽琴, 王奖臻, 刘家军, 等. 拉拉铁氧化物-铜-金-铀-稀土矿床 Re-Os 同位素年龄及其地质意义[J]. 地质找矿论丛, 2002, 18(1): 39-42.
[6] 吴根耀. 会理-东川裂堑的发育及形成机制[M]. 北京: 北京科技出版社, 1983, 30-62.
[7] 刘肇昌, 李凡友, 钟康惠, 等. 扬子地台西缘构造演化与成矿[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1996, 48-100.
[8] 陈根文, 程德荣, 余孝伟. 四川拉拉铜矿黄铁矿标型特征研究[J]. 矿物岩石, 1992, 12(3): 85-91.
[9] 李复汉. 康滇地区的前震旦系[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988, 31-73.
[10] 袁海华, 张树发, 张 平. 康滇地轴基底时代的初步轮廓[A]. 见: 张云湘, 刘秉光主编. 中国攀西裂谷文集[C]. 北京: 地质出版社, 1987, 51-60.
[11] 毛光周, 华仁民, 高剑峰, 等. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征[J]. 矿床地质, 2006, 25(4): 412-415.
[12] 刘亚轩, 张 勤, 黄珍玉, 等. ICP-MS 法测定地球化学样品中 As, Cr, Ge, V 等 18 种微量痕量元素的研究[J]. 化学世界, 2006(1): 16-20.
[13] 顾连兴, 胡文瑄, 倪 培, 等. 再论大陆地壳断裂拗陷带中的华南型块状硫化物矿床[J]. 高校地质学报, 2003, 9(4): 592-608.
[14] 顾雪祥, 刘建明, Oskar Schulz, 等. 湖南沃溪钨-锑-金建造矿床同生成因的微量元素和硫同位素证据[J]. 地质科学, 2004, 39(3): 424-439.
[15] 凌其聪, 刘丛强. 低级变质岩在热液蚀变过程中的微量元素地球化学行为——以赣东北银山地区双桥山群为例[J]. 岩石学报, 2002, 18(1): 100-108.
[16] Bajwah Z U, seccombe P K, Offler R. Trance element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South wales, Australia[J]. **Mineralium De posita**, 1987, 22: 292-303.
[17] Brill B A. Trance element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia[J]. **Can Mineral**, 1989, 27: 263-274.
[18] 韦昌山, 杨振强, 魏君奇, 等. 刘山岩矿床矿石的稀土元素和硫、铅同位素的地质意义[J]. 华南地质与矿产, 2002, (4): 41-46.
[19] Mills R A, Elderfield H. Rere earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mond, 26° M in Atlantic Ridge [J]. **Geochim Cosmochim Acta**, 1995, 59: 3 511-3 524.
[20] 赵葵东. 华南两类不同成因锡矿床同位素地球化学及成矿机理研究(博士论文)[D]. 南京大学, 2005, 39-51.
[21] 姜勇彪, 张世红, 吴怀春, 等. 华南地块西南缘格林威尔期区域构造解析[J]. 大地构造与成矿学, 2006, 30(2): 127-135.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TRACE ELEMENTS OF PYRITE AND ITS IMPLICATIONS TO THE METALLOGENESIS IN THE LALA COPPER DEPOSIT

ZHOU Jia-yun[1,2], ZHENG Rong-cai[2], ZHU Zhi-min[1,2], CHEN Jia-biao[1], SHEN Bing[1], LI Xiao-yu[1], LUO Li-ping[1]

1. *Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu* 610041, *China;*
2. *State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059, *China*

Abstract: The Lala copper deposit is a large-size copper deposit in the Huili County, Sichuan Province, China. The analysis of trace and rare earth elements of pyrite shows that the Lala copper ore has experienced volcanic and metamorphic diagenesis mineralization. Some pyrite samples coming from zebraic ores, belong to the volcano origin because their ratio of Co/Ni ranges from 4.92 to 79.2, enriching light REE with positive Eu anomaly, reflecting that the formation of ore deposit is of sedimentary mineralization accompanied with the volcanic eruption of the Hekou group. The rest pyrite samples from vein ores is hydrothermal pyrite as their ratio of Co/Ni ranging from 1.1 to 3.45, characteristic of enriching light REE, wider scope of REE content, and significant negative Eu anomaly, indicating that the main mineralization is resulted from the large-scale metamorphism during the Neoproterozoic Jinning Movement.

Key words: Lala copper deposit; pyrite; trace element; geochemistry; ore deposit origin

ISSN 1001-6872(2008)03-0064-08; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Zhou Jiayun, male, 35 years old, an engineer of mineral deposit. Now he is engaged in the research of petrology and geochemistry.

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