

新疆小热泉子铜(锌)矿床硫化物显微结构 及稀土、微量元素研究

刘申态^{1, 2)}, 吕新彪^{2, 3)*}, 曹晓峰^{2, 3)}, 张 平²⁾

1) 西藏玉龙铜业股份有限公司, 西藏昌都 854000;

2) 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北武汉 430074;

3) 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘 要: 新疆小热泉子铜(锌)矿床位于大南湖晚古生代岛弧带内, 矿体主要赋存于一套凝灰质火山碎屑沉积岩中, 矿石类型主要为块状黄铜矿矿石、闪锌矿矿石和脉状硫化物矿石。硫化物的显微结构研究表明, 黄铁矿主要发生脆型变形, 形成碎裂结构、细粒化结构、充填交代结构、“布丁”结构以及变斑晶结构, 黄铜矿和闪锌矿发生塑性变形, 黄铜矿表现为“S型”面理结构以及在闪锌矿中呈团斑状结构, 电子探针结果表明黄铜矿发生明显的活化迁移富集作用。硫化物的稀土微量元素研究表明, 闪锌矿中 Mn、Ga、As 等元素含量很低, $Ga/In < 1$, Ge/In 多数小于 1, $174 < Zn/Cd < 482$, In/Cd 为 0.1 ~ 0.35, 不同成矿期黄铁矿的 Co/Ni、S/Se、S/Fe 比值不同, 其稀土元素分配特征与花岗岩斑岩、流纹斑岩的分配图差别大。通过对硫化物显微结构和稀土、微量元素分布特征的对比研究发现黄铜矿的塑性流动能力比闪锌矿强, 在强烈构造作用下使黄铜矿发生活化迁移富集, 可能是重要的成矿机制; 成矿流体为几种不同性质流体相互作用后的混合物, 小热泉子铜锌矿床为早期火山沉积成因, 后期为热液叠加改造成因。

关键词: 铜(锌)矿床; 硫化物; 显微结构; 微量元素; 稀土元素; 小热泉子

中图分类号: P618.41; P595; P578.2 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2012.02.08

A Study of Rare Earth and Trace Elements and Microstructure of Sulfide Minerals from the Xiaorequanzi Copper (Zinc) Deposit of Xinjiang

LIU Shen-tai^{1, 2)}, LÜ Xin-biao^{2, 3)}, CAO Xiao-feng^{2, 3)}, ZHANG Ping²⁾

1) Tibet Yulong Copper Company Limited, Changdu, Tibet 854000;

2) Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074;

3) State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074

Abstract: The Xiaorequanzi Cu(Zn) deposit of Xinjiang is located in the late Paleozoic island-arc of Danan Lake area, its ore bodies are hosted in a sedimentary rock suite of tuffaceous detritus, and its ore types are mainly massive chalcopyrite, sphalerite and other lodes. Researches on the microstructure of these sulfides suggest that pyrite has undergone brittle deformation, and formed such structures as clastic structure, fining structure, infilling and metasomatic structure, “pudding” structure and porphyroblast structure, while chalcopyrite and sphalerite have undergone flexible deformation and resulted in the “S”-shaped foliation of chalcopyrite and the porphyritic

本文由“十二五”国家科技支撑计划新疆 305 项目“库鲁克塔格铜金铁成矿带成矿条件研究与找矿靶区评价”(编号: 2011BAB06B04-05)资助。

收稿日期: 2011-12-24; 改回日期: 2012-01-27。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 刘申态, 男, 1984 年生。硕士研究生。矿产普查与勘探专业, 主要从事成矿规律与成矿预测工作。通讯地址: 854000, 西藏玉龙铜业股份有限公司。E-mail: lstwxx@qq.com。

*通讯作者: 吕新彪, 男, 1962 年生。教授, 博士生导师。长期从事区域成矿规律与成矿预测研究。通讯地址: 430074, 中国地质大学(武汉)资源学院。电话: 027-67883679。E-mail: lvxb_01@163.com。

structure of sphalerite. Electron microprobe analysis indicates that chalcopyrite has experienced the processes of activation, removal and concentration. The concentrations of REE and trace elements demonstrate that Mn, Ga and As in sphalerite have a low REE concentration and the Ga/In ratios are much lower than 1, most Ge/In ratios are also lower than 1, Zn/Cd ratios range from 174 to 482, In/Cd ratios range from 0.1 to 0.35, and pyrites formed in different metallogenic periods have different Co/Ni ratios, S/Se ratios and S/Fe ratios. There is a remarkable difference in the REE distribution pattern between this pyrite and pyrite in granite-porphyry and rhyolite-porphyry. Based on a comparison of microstructures as well as distribution patterns of REE and trace elements between these sulfides, the authors hold that chalcopyrite has a better flowability than sphalerite, and the chalcopyrite tended to become active and move more easily than sphalerite under tense shear strain, and large-scale movement would lead to the concentration of chalcopyrite and finally the formation of the Xinjiang Xiaorequanzi Cu(Zn) deposit. It is thus concluded that the metallogenic fluid was the mixture of several different fluids, and this ore deposit was genetically volcanic sedimentation at the early stage which was then modified by hydrothermal solution at the late stage.

Key words: copper (zinc) deposit; sulfide; microstructure; trace elements; rare earth elements (REE); Xiaorequanzi

新疆小热泉子铜(锌)矿床位于吐鲁番东南约 80 km 处, 该矿床自发现以来, 矿床成因问题一直存在很大分歧。不同学者从不同角度去研究提出了不同的成因认识: 孙立等(1998)对矿区内的控矿构造分析, 研究各容矿断裂的性质和成因机制认为该矿床属中温热液充填-交代型铜(锌)矿床; 王宗社等(2006)从硫、氢、氧稳定同位素和黄铁矿的常量、微量元素研究和温春齐等(2002)从地质特征和成矿过程分析都认为该矿床为海底喷流沉积-后期热液叠加改造成因; 王忠阳(2009)从元素地球化学、流体包裹体及成矿年代学分析, 认为其成因类似阿舍勒铜锌矿的 VHMS 型 Cu-Zn-Au 矿床特征, 为火山喷流沉积-热液富集叠加-改造型矿床; 陈文明(1999)和刘申态等(2011)从同位素地球化学的角度探讨了成矿物质来源。前人主要从同位素地球化学、流体性质研究来探讨矿床的成因。

前人对块状硫化物矿床的硫化物显微结构研究成果很多, 如顾连兴等(2004)提出火山块状硫化物矿床在造山过程中往往同其含矿岩系一起发生了强烈的变质、变形和成矿物质再活化。多数学者提出块状硫化物矿床受后期构造作用发生矿物的压溶、增生、活化、矿石糜棱岩化等显微结构概念(Duckworth et al., 1993; 刘连登等, 1994; 顾连兴等, 2004, 2006)。在成矿过程中, 由于成矿环境不同必然会导致矿石的微观结构和矿物组合上存在差异, 以及矿物的化学组成不同, 而小热泉子矿床中铜锌矿体与其围岩受到了后期构造作用的影响一起发生同步褶皱, 现在所观察到的矿石结构构造相对于矿体最初形成时期的矿石组构或多或少发生变化。因此, 本文通过对不同成矿期的硫化物微观结构观察, 电子探针和 ICP-MAS 等手段对硫化物的稀土、微量元

素分配特征进行研究, 探讨成矿过程中流体的物理化学条件和金属迁移富集机制。

1 成矿地质背景和特征

小热泉子铜(锌)矿床位于东天山北部的哈尔力克-大南湖古生代岛弧带, 南以阿其克库都克断裂为界, 北以吐哈盆地南缘为界。该岛弧带先后经历了俯冲-碰撞-闭合-陆内伸展阶段: 在泥盆纪中天山北缘洋盆发生两次不同方向的俯冲形成大南湖-哈尔力克岛弧带, 早期洋盆向吐哈微板块俯冲, 区域上在卡拉塔格-大草滩一带出露有岛弧型钠质中酸性火山岩建造(王京彬等, 2006); 晚期洋盆向中天山地块俯冲, 出现岛弧型安山岩侵入体; 到早石炭世初期由于中天山北缘洋盆俯冲闭合, 使得准噶尔-吐哈地块与中天山地块发生碰撞对接形成统一地块; 而在中晚石炭世该岛弧带由于陆内伸展作用, 形成觉罗塔格裂陷槽(吴华, 2006), 区域上小热泉子-梧桐窝子一带出露有海相双峰式火山岩建造(秦克章等, 2002)。

矿床产于石炭纪海相古火山机构的南侧, 该火山机构以矿床北侧十余千米的破火山口为主体, 发育一套火山角砾岩, 外围发育近环状、放射状展布的断裂系统。该火山机构控制区内石炭系的分布、岩浆作用及构造活动。矿区内出露地层有下石炭统小热泉子组和中石炭统底坎尔组, 下石炭统小热泉子组分六个岩性段, 为一套滨浅海相火山碎屑岩及少量沉积岩组成(见图 1)。岩性主要为凝灰岩、凝灰质砂岩、凝灰质粉砂岩、晶屑凝灰岩、凝灰质角砾岩、火山角砾岩等, 其中小热泉子组第一、二岩性段为主要的赋矿围岩。中石炭统底坎尔组分两个岩性段, 下段岩性为凝灰岩, 上段岩性为碎屑岩。矿区

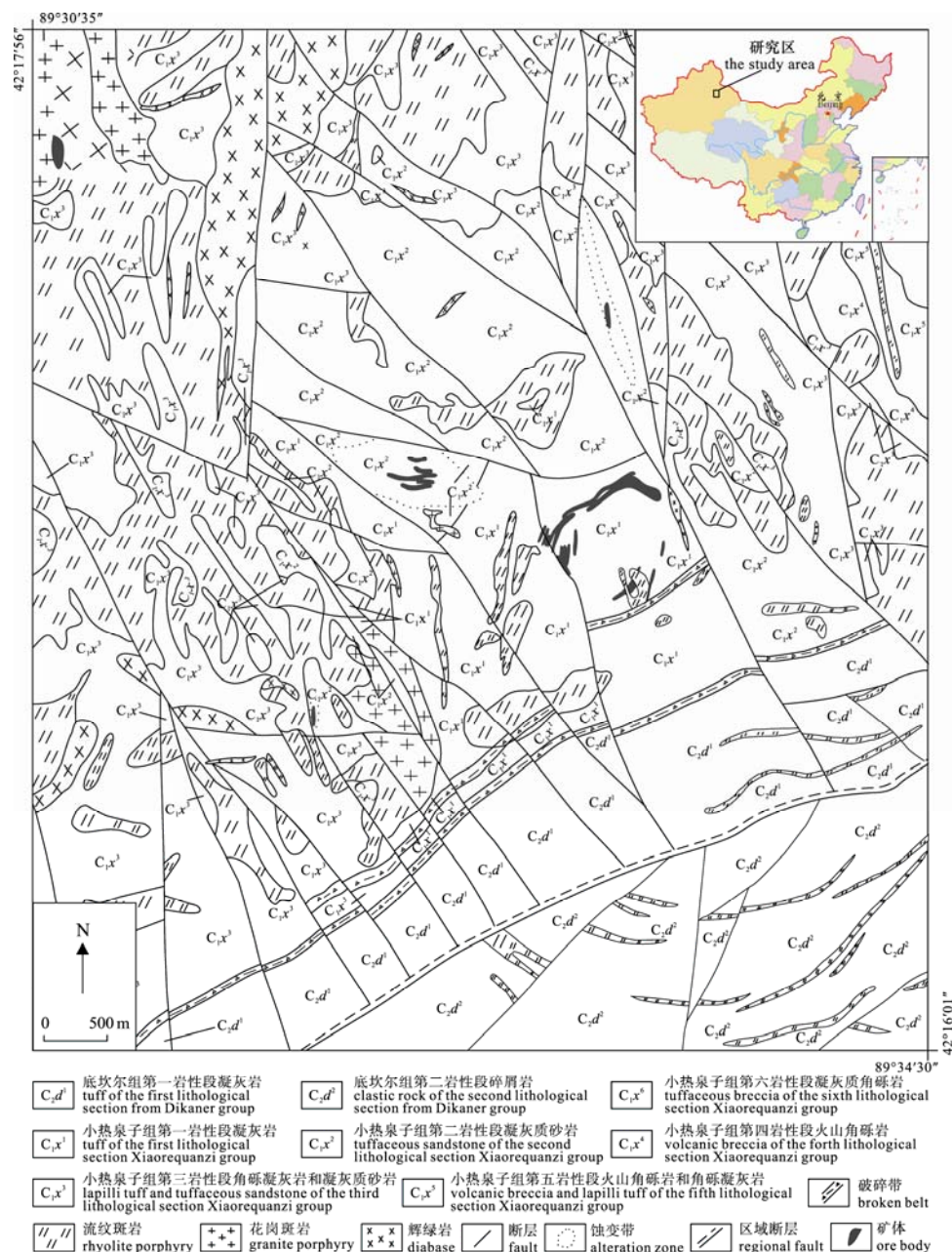


图 1 小热泉子铜锌矿床地质图(据王宗社, 1997 修改)
Fig. 1 Geological map of the Xiaorequanzi copper-zinc deposit (modified after WANG Zong-she, 1997)

内构造发育, 主要有穹窿构造、断裂构造和片理化构造。穹窿构造总体呈椭圆状, 其东北部发育较完整, 西部受岩体破坏发育不完整, 南部被小热泉子断裂切割。断裂构造最为发育, 分布整个矿区, 有 NW 向断裂、NE 向断裂和 SN 向断裂。岩石片理化发育普遍, 在 12 号矿床内尤其强烈, 其中 12 号勘探线片理化宽约 30 m。矿区内岩浆活动强烈, 发育有大量中酸性浅成侵入岩, 岩性为花岗斑岩、流纹斑岩等。

矿区内由 2 个矿床组成, 其中 12 号矿床最大, 矿化范围东西长约 800 m, 南北宽约 350 m, 是小热

泉子铜(锌)矿区的中心部位。矿化分带明显, 地下 20 m 内为氧化矿体, 沿构造裂隙发育, 呈环状分布。其下部为原生矿体, 偶见硫化物次生富集带, 如在 Cu_{43} 氧化矿体下部有长 110 m, 宽 9.22 m, 厚 3 ~ 15 m 的次生富集矿体。原生矿体受构造和地层因素控制明显, 形态复杂, 多呈褶曲状、透镜状、马鞍状、脉状、似层状等, 与火山碎屑岩同步褶皱, 在其转折端部位膨大加厚(见图 2)。主要矿石类型有块状黄铜矿矿石、块状闪锌矿矿石、石英脉型铜锌矿石、细脉浸染型铜锌矿石、石英脉型黄铁闪锌矿

石。金属矿物主要有黄铜矿、铜蓝、闪锌矿、方铅矿、孔雀石、黝铜矿、蓝铜矿、毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿等。非金属矿物主要是石英、方解石、绿泥石、绢云母等。矿石结构主要有草莓状结构、交代残余结构、碎裂结构、反应边结构、自形-半自形粒状结构等。矿石构造主要有薄膜状、土状、块状、网脉状、浸染状、角砾状、团块状及条带状构造。

在野外地质考察和室内镜下研究基础上,依据矿物共生组合和其相互穿插关系将小热泉子铜(锌)矿床划分为三期两阶段:火山喷流-沉积期、热液改造期、表生期,其中热液改造期包括石英硫化物阶段和石英碳酸岩硫化物阶段,矿物生成顺序见表 1。

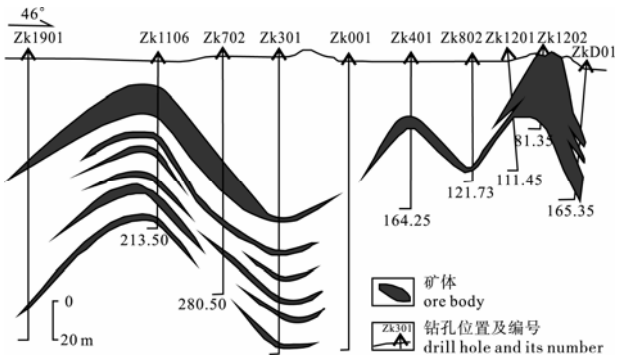


图 2 I 号矿床纵剖面图(据李凤鸣等, 2002 修改)
Fig. 2 Longitudinal geological section of No. 1 ore deposit (modified after LI Feng-ming et al., 2002)

2 硫化物显微结构

本文分析样品均采自于 号矿床 3、4 中段, 主要矿石类型有凝灰岩中的浸染状黄铜矿矿石、石英脉型铜锌矿石、块状闪锌矿矿石、块状黄铜矿矿石等, 分别选择不同类型的矿石样品进行显微结构观察。

在显微镜下, 凝灰岩中的黄铁矿颗粒分大小两种(图 3b): 一种是自形粒状结构的黄铁矿呈立方体晶形, 颗粒较大; 另一种是莓球状黄铁矿颗粒较细, 呈自形变斑晶, 该类型黄铁矿是火山喷流沉积期形成的产物, 并受后期热液作用影响发生明显的变质重结晶。矿石中绝大多数黄铁矿以脆型变形为主, 形成碎裂结构(图 3c), 细粒化结构(图 3d), 后期热液的充填交代结构(图 3c)和“ 布丁 ”结构(图 3a、e), 少数发生塑性变形呈拉长状或透镜状变斑晶黄铁矿(图 3f)。相对黄铁矿的脆性变形, 闪锌矿和黄铜矿表现为塑性变形特征, 大多数矿床中闪锌矿往往与黄铜矿密切共生, 多呈固溶体分离结构, 而小热泉子矿床中块状和石英脉型矿石中, 闪锌矿内没有或很少见固溶体出溶的黄铜矿, 但在闪锌矿中黄铜矿呈“ S 型 ”剪切结构(图 3g)分布, 黄铜矿明显从闪锌矿到黄铁矿周围发生活化迁移富集作用, 有时也可见到黄铜矿在闪锌矿中呈团斑状分布(图 3h), 火山

表 1 小热泉子铜-锌矿床成矿期次划分及矿物生成顺序表
Table 1 Formation sequence of minerals and metallogenic stages in the Xiaorequanzi copper-zinc deposit

成矿阶段矿物	成矿期次	火山喷流-沉积期	热液改造期		表生期
			石英-硫化物阶段	碳酸岩-硫化物阶段	
黄铁矿					
黄铜矿					
闪锌矿					
方铅矿					
磁黄铁矿					
毒砂					
黝铜矿					
铜蓝					
黄钾铁矾					
孔雀石					
褐铁矿					
蓝铜矿					
绿泥石					
石英					
方解石					
绢云母					

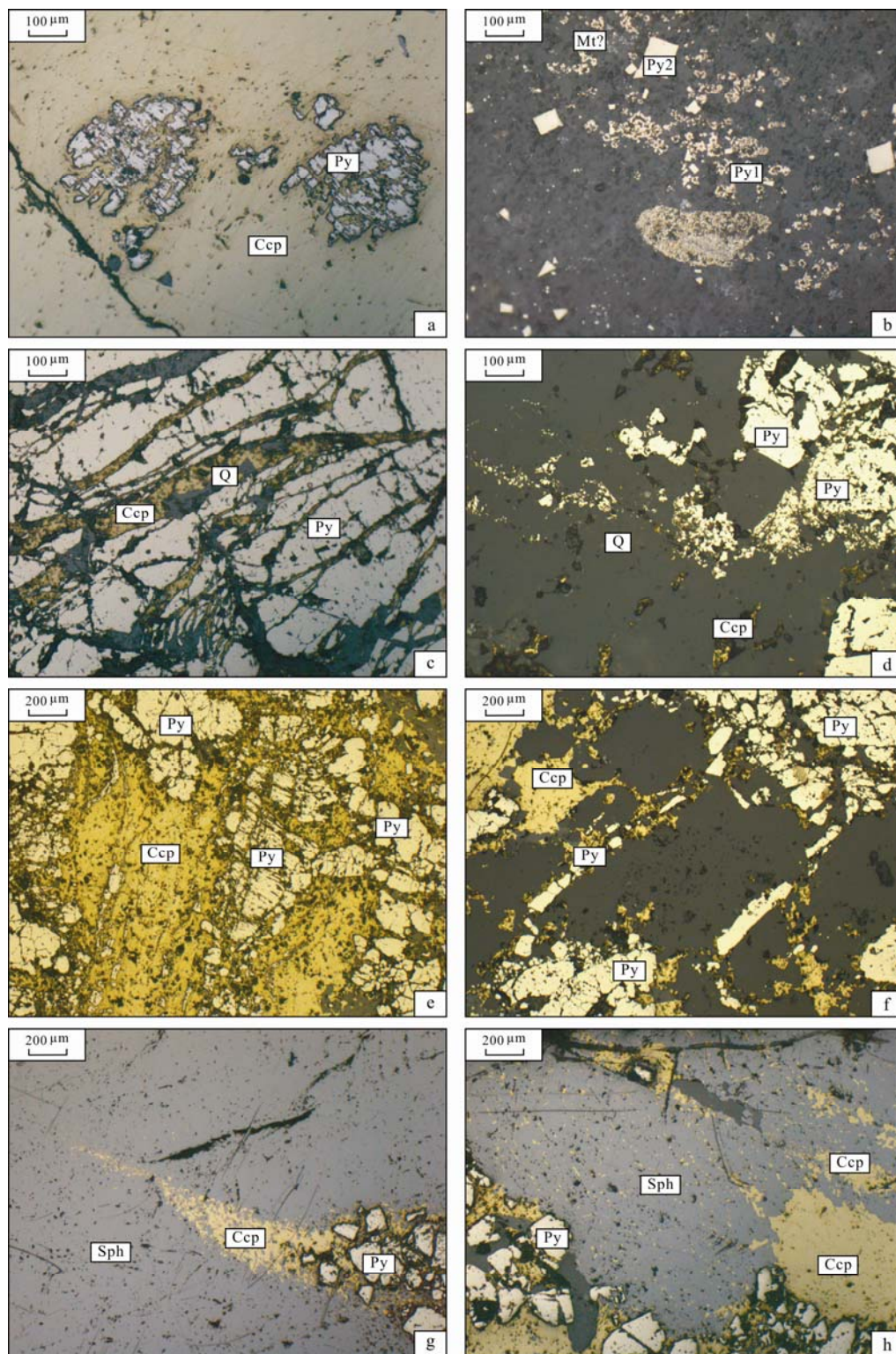


图3 硫化物的不同结构

Fig. 3 Different structures of sulfides

a-黄铁矿被剪切呈长条状碎块, 黄铜矿含其裂隙充填交代; b-凝灰岩中黄铁矿呈草莓状结构和自形等粒结构; c-早期黄铁矿(Py₁)呈碎裂结构, 被后期石英黄铜矿脉(Ccp)充填交代; d-黄铁矿受构造作用发生细粒化结构, 并在局部富集; e-黄铜矿交代黄铁矿呈交代残余结构; f-黄铁矿受挤压作用呈拉长状变斑晶; g-闪锌矿中黄铜矿发生活化、迁移, 并在黄铁矿和石英周围发生富集沉淀; h-黄铜矿在黄铁矿周围富集; Py-黄铁矿; Ccp-黄铜矿; Sph-闪锌矿; Q-石英

a-pyrite assuming long-fragments due to shearing, and filled and metasomatized by chalcopyrite; b-pyrite assuming berry texture and euhedral-equigranular texture in tuff; c-early pyrite filled and metasomatized by quartz and chalcopyrite veins which have cataclastic texture; d-pyrite that produces fine pyrite and shows local enrichment as a result of tectogenesis; e-metasomatic relict texture resulting from chalcopyrite replacing pyrite; f-pyrites assuming long-porphyroblastic texture under the compaction; g-activation, migration, precipitation and concentration of chalcopyrite in sphalerite around pyrite or quartz; h-concentration of chalcopyrite around pyrite; Py-pyrite; CCp-chalcopyrite; Sph-sphalerite; Q-quartz

喷流沉积期形成的块状闪锌矿电子探针分析位置见图 4, 结果见表 2, 表明从 1 号探针点到 12 号探针点 Cu 和 Zn 在闪锌矿中具有明显分布规律: 越靠近应力薄弱部位 Cu 含量越高, Zn 含量越低, 呈负相关关系(图 5), Cu 与 S、Fe 变化关系不明显。

3 稀土、微量元素研究

利用电子探针和 LA-ICP-MS 主要分析 号矿床 3、4 中段的样品, 野外和室内显微镜下观察发现, 沉积期典型矿物组合有黄铜矿-黄铁矿-磁黄铁矿-闪锌矿-少量方铅矿, 主要的矿石构造有块状、褶曲状、似层状、浸染状等, 热液叠加改造期典型的矿物组合有黄铜矿-闪锌矿-黝铜矿-黄铁矿-毒砂-少量磁黄铁矿, 主要的矿石构造有脉状、网脉状、块状、透镜状、浸染状等, 分别选择沉积期和热液叠加改造期不同矿物组合的硫化物进行稀土、微量元素分析。测试结果见表 3、4、5。

闪锌矿中 Mn、Ga、As 等元素含量很低, 低于

电子探针分析的检出限, 而不同成矿期的闪锌矿中微量元素特征有一定规律, $Ga/In < 1$, Ge/In 多数小于 1, $174 < Zn/Cd < 482$, In/Cd 为 0.1 ~ 0.35, 从火山喷流沉积期到热液改造期, Cd 含量随着成矿的演化逐渐减少, Zn/Fe 比值较高。刘英俊等(1987)认为 $Zn/Cd > 500$ 指示高温, $Zn/Cd = 250$ 左右, 指示中温, $Zn/Cd < 100$ 指示低温, 不同期的闪锌矿 Zn/Cd 比值变化较大, 火山喷流-沉积期中闪锌矿 Zn/Cd 为 174, 石英硫化物阶段的闪锌矿 Zn/Cd 为 263 ~ 331, 碳酸岩硫化物阶段的闪锌矿 Zn/Cd 为 423 ~ 482, 表明成矿作用的温度越来越高, 火山喷流-沉积期—石英硫化物阶段—碳酸岩硫化物阶段, 成矿温度从中低温—中温—中高温变化, 闪锌矿中 Zn/Cd 值与火山热液-沉积型铅矿床中 Zn/Cd 比值非常相近(宋学信, 1982)。

黄铁矿中主量元素 Fe 和 S 如何分配与其成因有内在联系(徐国风等, 1980), 沉积成因的黄铁矿中的 Fe 和 S 的理论值分别为 46.55%和 53.45%, 小

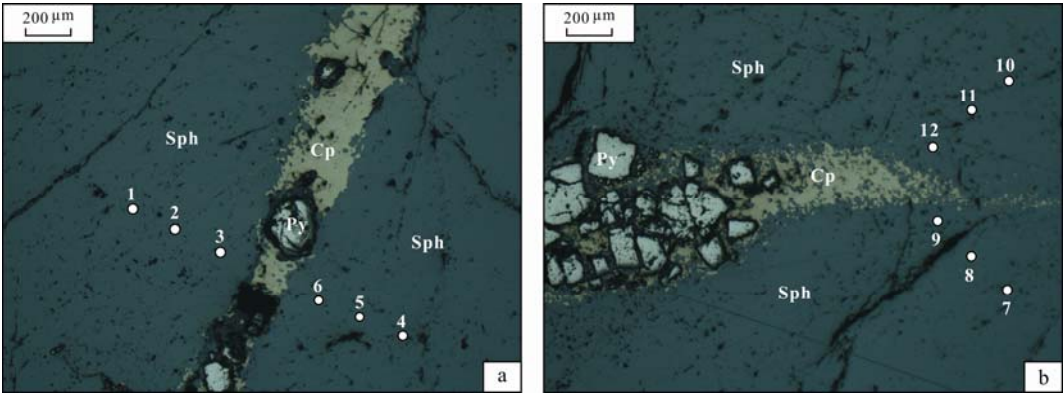


图 4 新疆小热泉子铜(锌)矿床中闪锌矿电子探针分析点
Fig. 4 Electron microprobe analysis points in sphalerite from the Xiaorequanzi copper (zinc) deposit, Xinjiang

表 2 新疆小热泉子铜(锌)矿床中闪锌矿电子探针分析结果
Table 2 Electron microprobe analyses of sphalerite from the Xiaorequanzi copper (zinc) deposit, Xinjiang

探针点编号	S/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%
1	32.325	2.845	0.057	63.605
2	32.455	2.453	0.09	63.307
3	32.281	2.632	0.1	63.115
4	32.517	2.187	0.061	63.528
5	32.443	2.577	0.073	63.2
6	32.706	2.895	0.159	62.77
7	32.37	2.712	0.063	63.421
8	32.497	2.751	0.073	63.126
9	32.605	2.447	0.078	63.126
10	32.631	2.484	0.079	63.247
11	32.547	2.774	0.095	62.99
12	32.587	2.703	0.14	62.971

表 3 不同矿物组合的黄铁矿稀土元素分析结果(单位: 10⁻⁹)
Table 3 REE analyses of pyrites of different ore-forming stages(unit: 10⁻⁹)

样品号	样品名	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
XRQZ-16-2	晚期 Q 脉型黄铁矿	0.3657	0.6828	0.0675	0.2970	0.0654	0.0064	0.0688	0.0242	0.0825	0.0424	0.1397	0.0241	0.1501	0.0238	1.1462
XRQZ-33-1	和 Cp 和 Q 黄铁矿	0.0117	0.1546	0.0369	0.2921	0.2118	0.0284	0.3032	0.0608	0.3773	0.0408	0.0792	0.0066	0.0467	0.0010	0.5437
XRQZ-3-1	Cp 交代黄铁矿	0.0675	0.2781	0.0442	0.1320	0.0858	0.0149	0.1447	0.0170	0.1477	0.0176	0.0466	0.0095	0.0198	0.0040	0.4641
XRQZ-21-1	围岩黄铁矿	8.0730	7.5473	0.9730	2.9165	0.6030	0.0870	0.5530	0.1297	0.8864	0.2420	0.7300	0.1374	0.8171	0.1515	5.4432
XRQZ-24-3	黄铁矿	0.4291	1.2949	0.1104	0.5327	0.4601	0.1396	1.1670	0.2862	1.4388	0.3125	0.7163	0.0930	0.5469	0.0780	7.3748

注: 测试方法为 LA-ICP-MS, 中国地质大学(武汉)国家重点实验室。

表 4 不同矿物组合中闪锌矿电子探针分析结果(单位: 10⁻⁶)
Table 4 Electron microprobe analyses of sphalerites from different mineral assemblages(unit: 10⁻⁶)

成矿期	矿物组合	S	Sr	Fe	Cd	Ga	Ge	In	Ba	Cu	Zn	Ga/In	Ge/In	Zn/Cd	Zn/Fe	In/Cd
沉积期	块状闪锌矿	32.497	0.255	2.622	0.364	0	0.005	0.037	0.05	0.089	63.2	0	0.135	173.63	24.1	0.1
石英硫化物阶段	黄铜矿共生闪锌矿	32.459	0.238	2.206	0.242	0	0	0.04	0.05	0.345	63.68	0	0	263.14	28.87	0.16
石英硫化物阶段	石英脉闪锌矿	32.529	0.24	2.754	0.197	0	0.038	0.022	0.07	0.072	63.4	0	1.727	321.83	23.02	0.11
碳酸岩硫化物阶段	黄铁矿共生闪锌矿	32.844	0.237	1.732	0.152	0	0.027	0.031	0.07	0.09	64.29	0	0.871	422.96	37.12	0.2
碳酸岩硫化物阶段	黄铜矿共生闪锌矿	32.606	0.238	4.001	0.126	0	0.017	0.044	0.05	1.426	60.75	0	0.386	482.1	15.18	0.35

注: 测试方法为 JXA-8100 电子探针, 中国地质大学(武汉)国家重点实验室。

表 5 不同矿物组合中黄铁矿电子探针分析结果(单位: 10^{-6})
Table 5 Electron microprobe analyses of pyrites of different mineralization stages(unit: 10^{-6})

分析点号	As	S	Fe	Co	Ni	Cu	Se	Te	Sn	Pb	Co/Ni	S/Se	S/Fe
黄铜矿交代黄铁矿	13	-	52.447	46.047	0.241	0.06	0.092	0.312	-	0.045	4.017	168.099	1.139
毒砂交代黄铁矿	22	-	53.33	45.95	0.096	0.027	0.056	0.03	-	0.032	3.556	1777.67	1.161
	23	-	53.476	45.849	0.088	0.023	0.047	0.033	-	0.014	3.826	1620.48	1.166
	15	-	53.243	45.985	0.096	0.036	0.081	0.162	-	0.055	2.667	328.660	1.158
变质拉长的黄铁矿	16	0.766	52.971	45.545	0.101	0.02	0.08	0.091	-	0.058	5.050	582.099	1.163
	17	-	53.49	46.115	0.102	0.022	0.079	0.118	-	0.046	4.636	453.305	1.160
	18	0.07	53.374	46.044	0.093	0.019	0.121	0.025	-	0.057	4.895	2134.96	1.159
石英脉中的黄铁矿	28	-	53.275	46.237	0.085	0.017	0.06	-	-	0.033	5.000	-	1.152
石英硫化脉中黄铁矿	14	-	52.589	46.223	0.167	0.031	0.073	0.094	-	0.048	5.387	559.457	1.138
石英硫化脉中黄铁矿	30	-	53.409	46.662	0.079	0.024	0.059	-	-	0.063	3.292	-	1.145
	31	-	53.442	46.55	0.08	0.038	0.042	0.001	-	0.056	2.105	53442	1.148
地层中黄铁矿	29	-	52.668	45.831	0.102	0.051	0.077	-	-	0.033	2.000	-	1.149
	34	-	53.2	46.181	0.109	0.031	0.041	0.028	-	0.021	3.516	1900	1.152
草莓状黄铁矿	35	0.023	52.002	44.339	0.118	0.051	0.079	-	-	0.048	2.314	很高	1.173
	36	0.025	51.6	45.14	0.094	0.037	0.057	-	-	0.01	2.541	-	1.143
地层中黄铁矿	37	-	53.37	46.29	0.082	0.033	0.045	-	-	0.047	2.485	很高	1.153
	38	0.024	53.551	46.317	0.117	0.088	0.05	-	-	0.057	1.330	-	1.156

注: 测试方法为电感耦合等离子体质谱, 中国地质大学(武汉)国家重点实验室。

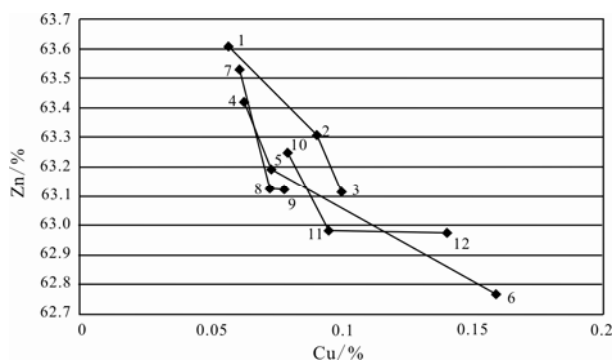


图5 小热泉子铜(锌)矿床中闪锌矿 Cu、Zn 元素变化关系图

Fig. 5 Cu-Zn diagram of sphalerite from the Xiaorequanzi copper (zinc) deposit

热泉子铜锌矿床中的黄铁矿 Fe 含量在 45.14%~46.66%之间, 平均值为 45.96%, S 含量在 51.6%~53.55%之间, 平均值为 53.03%, 与黄铁矿的理论值相比, 普遍具有贫铁和贫硫特征, 这种特征可能是黄铁矿受后期热液作用影响, 一些微量元素以类质同象形式替代晶格中的 Fe 和 S, 导致出现贫铁和贫硫的特征。

3.1 Co/Ni 比值

小热泉子铜(锌)矿中黄铁矿 Co/Ni 比值为 1.33~5.387, 火山碎屑岩中浸染状黄铁矿和草莓状黄铁矿 Co/Ni 比值 1.33~3.516, 石英脉型黄铁矿和受变质的黄铁矿 Co/Ni 比值为 2.105~5.387, 但不同的矿物组合其比值不同, 与石英、闪锌矿共生的黄铁矿 (Co/Ni 为 2.105~3.292) 比与黄铜矿共生 (Co/Ni=5.387) 和石英共生的黄铁矿 (Co/Ni=5) 比值低, 被毒砂交代和黄铜矿交代的黄铁矿 Co/Ni 比值差距也大, 变质拉长的黄铁矿从中心向外侧 Co/Ni 比值升高。

3.2 S/Se 比值

前人研究表明沉积成因的黄铁矿 $w(\text{Se})$ 较低 (0.00005%~0.0002%), $w(\text{S})/w(\text{Se})$ 值 $>2 \times 10^5$; 而热液成因黄铁矿的 $w(\text{Se})$ 较高 ($>0.002\%$), $w(\text{S})/w(\text{Se})$ 值 $<2 \times 10^5$ (魏菊英, 1988)。火山碎屑岩中的浸染状黄铁矿和草莓状黄铁矿中 Se 含量没达到检出限 (83×10^{-6}), 表明 Se 含量很低, 则 $w(\text{S})/w(\text{Se})$ 更高, 与沉积成因的黄铁矿 $w(\text{S})/w(\text{Se})$ 值对应, 石英硫化物阶段和变质拉长的黄铁矿 $w(\text{Se})$ 相对较高, $w(\text{S})/w(\text{Se})$ 为 168~2135, 与前人研究非常相近 (王宗社等, 2006)。

黄铁矿的 ΣREE 普遍较低, 比围岩中 ΣREE 低得多, ΣREE 在 1.5×10^{-6} ~ 29.3×10^{-6} 之间, LREE/HREE = 8.26~59.1, Eu = 0.31~0.6, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ = 0.24~9.31,

Ce = 0.43~1.1 (表 3), 稀土配分曲线图 (图 6a) 中具有明显的 Eu 负异常, 没有明显的 Ce 异常, 表明为

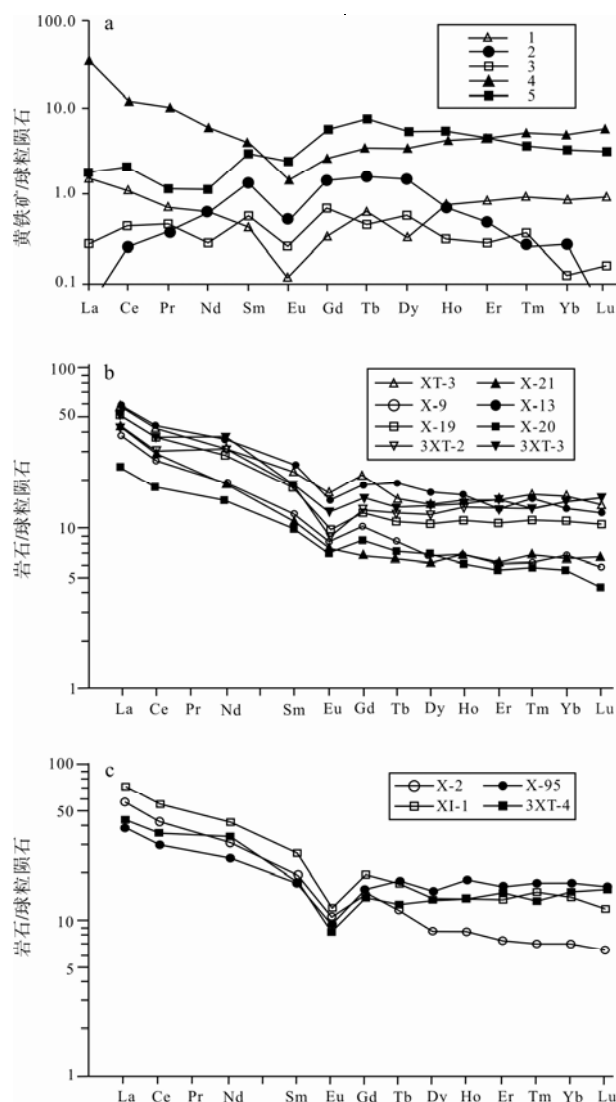


图6 稀土元素球粒陨石标准化分布型式图

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns

a-黄铁矿的稀土配分特征; 1、2、3、5-石英硫化物中的黄铁矿;

4-草莓状黄铁矿; b-流纹斑岩的稀土配分特征;

c-花岗斑岩的稀土配分特征

a-REE distribution characteristics of pyrite; 1, 2, 3, 5-pyrite from quartz-sulfide veins; 4-framboidal pyrite;

b-REE distribution characteristics of rhyolite porphyry;

c-REE distribution characteristics of granite porphyry

还原环境。与矿区内的流纹斑岩、花岗斑岩相比 (图 6b、c), 黄铁矿中的 ΣREE 远低于矿区内出露的侵入体, 围岩中的黄铁矿稀土总量比硫化物石英脉中稀土总量高, 具有轻稀土富集特征, 呈右倾型。

4 讨论

小热泉子铜锌矿床中硫化物具有广泛的变质重结晶结构, 导致这种现象的原因有可能是在造山过程中因变质作用而重结晶 (顾连兴等, 2006), 但 Kullerud 等 1959 年实验表明, 黄铁矿的稳定温度可

达 742 °C, 另外, Parr J 在 1994 年也提出在有些变质程度达高级角闪岩相甚至麻粒岩相的块状硫化物矿床中, 同生黄铁矿仍能保存沉积特征, 而在矿区内出露大面积中酸性侵入体, 不排除提供大量的热源和流体, 所以, 后期热液和构造作用可能共同影响黄铁矿变斑晶的形成。由于硫化物差异性流变十分明显, 黄铁矿以脆型变形为特征, 黄铜矿、闪锌矿等金属矿物主要以塑性变形为特征(刘连登等, 1994; 顾连兴等, 2004), 因此闪锌矿中黄铜矿呈“S 型”剪切结构; 顾连兴等(2004)认为黄铁矿的布丁结构是因为黄铁矿受剪切作用的影响, 而黄铜矿定向交代黄铁矿形成此结构, 黄铁矿呈拉长状变斑晶结构, 前人称这种现象为动态增生作用, 是由于黄铁矿受应力影响发生压溶作用, 并在低应力部位重新沉淀, 辽宁红透山铜锌矿床中的黄铁矿也发生类似的变形(顾连兴等, 2001), 电子探针分析结果也表明, 应力不同部位, Cu、Zn 等元素含量分布不同。前人研究认为在火山岩形成后遭受到构造变动和热力事件的影响, 岩石中的钠长石斑晶由无序变为有序, 且常见斑晶的断裂、弯曲、熔融等现象, 有的岩石发现有黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿细脉等(姬金生等, 2000), 而且黄铜矿的塑性流动能力比闪锌矿强, 黄铜矿发生明显的活化迁移富集现象, 说明小热泉子铜(锌)矿床在成矿过程中受后期构造作用影响是普遍存在的, 有可能是金属物质沉淀的重要机制。

闪锌矿的 Zn/Cd 测试结果表明成矿温度从中低温—中温—中高温, 单小莉等(2009)对包裹体测温也表明火山喷流沉积期为 87 ~ 126 °C, 热液改造期石英硫化物为 120 ~ 280 °C, 前人(李华芹等, 2003)对小热泉子组第四岩性段安山岩进行了全岩 Rb-Sr 等时线法测年, 获得等时线年龄为 (313 ± 8.5) Ma, 对喷流沉积期的多金属硫化物阶段形成的石英细脉型矿石进行了石英流体包裹体 Rb-Sr 等时线法测年, 获得年龄值为 (298 ± 14) Ma, 热液改造期石英硫化物脉中石英包裹体 Rb-Sr 等时线年龄为 (264 ± 20) Ma, 与矿区内的钠长斑岩的岩浆的侵位时间 266.8 Ma 完全一致。说明成矿早期主要以火山喷流-沉积作用为主, 成矿温度为中低温, 后期钠长斑岩的侵入, 提供大量的热源, 而显微镜下观察发现黄铁矿发生碎裂化和细粒化结构, 表明矿体受后期构造作用影响严重, 其成矿温度的升高具体是由构造作用的影响还是后期侵入体所致, 还是二者共同影响的结果需作进一步研究。

黄铁矿 S/Fe 变化有一定规律, 围岩中黄铁矿-

石英+闪锌矿+黄铜矿+黄铁矿组合-黄铁矿+毒砂组合, 黄铁矿的 S/Fe 平均比值变化: 1.15—1.14—1.16, 矿物组合与硫逸度变化相一致, 说明石英硫化物阶段的硫逸度最低, 整个成矿过程中硫逸度由高逐渐降低, 后由硫逸度增高导致毒砂生成。黄铁矿中的 Co/Ni 比值反映不同矿物组合中 Co、Ni 元素在不同平衡体系中分配系数不同, 沉积期黄铁矿中更富集 Ni, 其 Co/Ni 比值较低, 黄铁矿中的 Co/Ni 比值受共生矿物的影响而变化明显, 黄铜矿的生成对黄铁矿的 Co/Ni 影响不大, 与闪锌矿共生的黄铁矿中 Co/Ni 偏低, 说明在硫化物沉淀过程中, Co 进入闪锌矿中, 导致黄铁矿中的 Co/Ni 比值降低, 而难以进入黄铜矿中, 导致其共生的黄铁矿的 Co/Ni 比值变化不大。不同成矿期的黄铁矿中 $w(S)/w(Se)$ 存在明显差别, 与沉积和热液成因的黄铁矿 $w(S)/w(Se)$ 比值相近, 说明黄铁矿为两期成因, 一期为火山喷流沉积成因, 一期为后期热液改造成因。

硫化物脉中的黄铁矿的稀土分异不明显, 呈平缓型, 侵入体具有明显的轻稀土富集, 表明黄铁矿的生成与侵入体的关系不大, 而围岩中的草莓状黄铁矿可能与凝灰质火山岩关系密切, 具有侵入体的稀土配分特征, 成矿物质很有可能来自凝灰质火山碎屑岩, 而石英硫化物阶段中黄铁矿稀土配分呈平缓型, ΣREE 偏低, 与围岩中的黄铁矿稀土配分不同, 说明石英硫化物阶段中黄铁矿的物质来源不同, 有可能为几种不同性质的流体相互作用后的混合物。前人通过 S、H、O、Si、Pb、Ar 和等同位素研究也认为成矿具有几种不同性质流体混合的特点(陈文明, 1999; 刘申态等, 2011)。

5 结论

1) 小热泉子铜(锌)矿床在成矿过程中受后期构造作用影响是普遍存在的, 有可能是金属物质沉淀的重要机制;

2) 闪锌矿和黄铁矿的微量元素研究表明成矿流体的硫逸度从早期到晚期逐渐降低, 成矿温度逐渐升高, 有两期成矿作用, 一期为火山喷流沉积期, 一期为后期热液改造期;

3) 黄铁矿的稀土配分特征说明热液改造期的成矿流体与沉积期不同, 成矿流体为几种不同性质流体相互作用的混合物。

参考文献:

陈文明. 1999. 新疆小热泉子铜(锌)矿床同位素研究[J]. 地球学

- 报, 20(4): 349-356.
- 顾连兴, MCCLAY K R, 周继荣, 吴昌志. 2001. 块状硫化物矿石中硫化物的压溶和增生及成矿意义——以加拿大西部矿床为例[J]. 矿床地质, 20(4): 323-330.
- 顾连兴, 汤晓茜, 郑远川, 吴昌志, 田泽满, 陆建军, 肖新建, 倪培. 2004. 辽宁红透山铜锌块状硫化物矿床的变质变形和成矿组分再活化[J]. 岩石学报, 20(4): 923-934.
- 顾连兴, 郑远川, 汤晓茜, 吴昌志. 2006. 硫化物矿石若干结构及相关成矿理论研究进展[J]. 自然科学进展, 16(2): 146-159.
- 姬金生, 杨兴科, 刘光海. 2000. 觉罗塔格金、铜成矿带成矿系列分布规律研究与矿床定位预测[R]. “九五”国家科技攻关课题: 141-185.
- 李凤鸣, 王宗社, 侯文斌. 2002. 东天山小热泉子铜矿床综合找矿模型的建立[J]. 新疆地质, 20(1): 38-43.
- 李华芹, 陈富文. 2003. 中国新疆区域成矿作用年代学[M]. 北京: 地质出版社: 98-115.
- 刘连登, 朱永正, 戴仕炳. 1994. 金矿与韧性剪切带及其叠加构造[A]//张贻侠, 刘连登. 中国前寒武纪矿床和构造[M]. 北京: 地震出版社: 39-78.
- 刘申态, 吕新彪, 曹晓峰, 张平, 邓杰, 刘智. 2011. 新疆小热泉子铜(锌)矿床同位素地球化学研究及其意义[J]. 地质与勘探, 47(4): 624-632.
- 刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社.
- 秦克章, 方同辉, 王书来, 朱宝清, 冯益民, 于海峰, 修群业. 2002. 东天山板块构造分区、演化与成矿地质背景研究[J]. 新疆地质, 20(4): 302-308.
- 单小莉, 徐晟, 丁树强, 田小云, 黎镇华. 2009. 东天山小热泉子铜矿床地质特征及成因分析[J]. 西部探矿工程, (10): 122-124.
- 宋学信. 1982. 凡口矿床闪锌矿和方铅矿的微量元素及其比值——一个对比性研究[J]. 岩矿测试, 1(3): 37-44.
- 孙立, 尚玲. 1998. 新疆小热泉子铜矿区构造特征及成矿模式[J]. 地质力学学报, 2(4): 83-90.
- 王京彬, 王玉往, 何志军. 2006. 东天山大地构造演化的成矿示踪[J]. 中国地质, 33(3): 461-469.
- 王忠阳. 2009. 吐鲁番小热泉子铜矿床地质特征及成矿模式[D]. 新疆: 新疆大学: 1-46.
- 王宗社. 1997. 新疆小热泉子铜(锌)矿床普查报告[R]. 新疆: 新疆地勘局十一地质队.
- 王宗社, 吕新彪. 2006. 新疆小热泉子铜矿床成因[J]. 地质科技情报, 25(3): 68-72.
- 魏菊英. 1988. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社: 104-134.
- 温春齐, 徐新煌, 茅燕石. 2002. 小热泉子铜矿床成矿过程分析[J]. 矿物岩石, 22(3): 29-32.
- 吴华. 2006. 东天山地壳演化及内生金属成矿作用[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 徐国风, 邵连洁. 1980. 黄铁矿的标型特征及其实际意义[J]. 地质论评, 26(6): 541-546.

References:

- CHEN Wen-ming. 1999. A Study of the Isotopic Composition of the Xiaorequanzi Copper and Zinc Deposit in Xinjiang, China[J]. Acta Geoscientica Sinica, 20(4): 349-356(in Chinese with English abstract).
- DUCKWORTH R C, RICKARD D. 1993. Sulphide mylonites from the Renström VMS deposit, Northern Sweden[J]. Mineralogical Magazine, 57(386): 83-91.
- GU Lian-xing, TANG Xiao-qian, ZHENG Yuan-chuan, WU Chang-zhi, TIAN Ze-man, LU Jian-jun, XIAO Xin-jian, NI Pei. 2004. Deformation, metamorphism and ore-component remobilization of the Archaean massive sulphide deposit at Hongtoushan, Liaoning province[J]. Acta Petrologica Sinica, 20(4): 923-934(in Chinese with English abstract).
- GU Lian-xing, ZHENG Yuan-chuan, TANG Xiao-qian, WU Chang-zhi. 2006. Progress of theoretical research related to mineralization and Many Structures of Sulfid[J]. Advances in Natural Science, 16(2): 146-159(in Chinese with English abstract).
- GU Lian-xing, MCCLAY K R, ZHOU Ji-rong, WU Chang-zhi. 2001. Pressure Solution and Overgrowth of Sulphides in Massive Sulphide Ores and Their Metallogenic Significance: Exemplified by Deposits of Western Canada[J]. Mineral Deposits, 20(4): 323-330(in Chinese with English abstract).
- Ji Jing-sheng, YANG Xin-ke, LIU Guang-hai. 2000. Study of Mineralization Regulation and Deposit positioning Prediction of Jueletage Gold-copper Ore Belt[R]. “Nine-Five” National Scientific and Technological Issues: 141-185(in Chinese).
- KULLERUD G, YODER H S. 1959. Pyrite stability relations in the Fe-S system[J]. Economic Geology, 54(4): 533-572.
- LI Feng-ming, WANG Zhong-she, HOU Wen-bin. 2002. Synthetic Prospecting Model Developed from Xiaorequanzi Copper Deposit in East Tianshan, Xinjiang[J]. Xinjiang Geology, 20(1): 38-43(in Chinese with English abstract).
- LI Hua-qin, CHEN Fu-wen. 2003. Isotopic Geochronology of Regional Mineralization in Xinjiang, NW China[M]. Beijing: Geology Press: 98-115(in Chinese).
- LIU Lian-deng, ZHU Yong-zheng, DAI Shi-bing. 1994. Relationships between gold deposits and ductile shear zones and overprint structure[A]//ZHANG Yi-xia, LIU Lian-deng. Precambrian Ore Deposits and Tectonics in China[M]. Beijing: Seismological Publishing House: 39-78(in Chinese).

- LIU Shen-tai, LÜ Xin-biao, CAO Xiao-feng, ZHANG Ping, DENG Jie, LIU Zhi. 2011. Isotopic Geochemistry of the Xiaorequanzi Copper (zinc) Deposit in Xinjiang and Its Significance[J]. *Geology and Exploration*, 47(4): 624-632(in Chinese with English abstract).
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming. 1987. *Elements Geochemistry Introduction*[M]. Beijing: Geology Press(in Chinese).
- PARR J. 1994. The preservation of pre-metamorphic colloform banding in pyrite from the Broken Hill type Pinnacles deposit, New South Wales, Australia[J]. *Mineralogical Magazine*, 58(392): 461-471.
- QIN Ke-zhang, FANG Tong-hui, WANG Shu-lai, ZHU Bao-qing, FENG Yi-min, YU Hai-fang, XIU Qun-ye. 2002. Plate Tectonics Division, Evolution and Metallogenic Settings in Eastern Tianshan Mountains, NW-China[J]. *Xinjiang Geology*, 20(4): 302-308(in Chinese with English abstract).
- SHAN Xiao-li, XU Cheng, DING Shu-qiang, TIAN Xiao-hua, LI Zhen-hua. 2009. Analysis and Geological feature of Xiaorequanzi Copper deposit, NW China[J]. *Western Exploration Engineering*, (10): 122-124(in Chinese).
- SONG Xue-xin. 1982. Minor Elements in Sphalerites and Galena from Fankou Pb-Zn Deposit and Their Ratios-A Comparative Study[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1(3): 37-44(in Chinese with English abstract).
- SUN Li, SHANG Ling. 1998. Structural Features of the Xiaorequanzi Copper Deposit, Xinjiang[J]. *Journal of Geomechanics*, 4(2): 83-90(in Chinese with English abstract).
- WANG Jing-bin, WANG Yu-wang, HE Zhi-jun. 2006. Ore deposits as a guide to the tectonic evolution in the East Tianshan Mountains, NW China[J]. *Geology in China*, 33(3): 461-469(in Chinese with English abstract).
- WANG Zhong-yang. 2009. Geological Characteristics and Metallogenic Model of the Xiaorequanzi copper Deposit, Tulufan[D]. Xinjiang: Xinjiang University: 1-46(in Chinese with English abstract).
- WANG Zong-she, LÜ Xin-biao. 2006. Genetic Analysis of Xiaorequanzi Copper-Deposit, Xinjiang[J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(3): 68-72(in Chinese with English abstract).
- WANG Zong-she. 1997. The survey report of Xiaorequanzi Copper (zinc) Deposit in Xinjiang[R]. Xinjiang: The Eleven Geological Team of Xinjiang Geo-Exploration Bureau (in Chinese with English abstract).
- WEI Ju-ying. 1988. *Isotope Geochemistry*[M]. Beijing: Geology Press: 104-134(in Chinese).
- WEN Chun-qi, XU Xin-huang, MAO Yan-shi. 2002. A Study on Ore-Forming Process of the Xiaorequanzi Copper Deposit, Xinjiang[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 22(3): 29-32(in Chinese with English abstract).
- WU Hua. 2006. Crustal Evolution and Endogenic Metallic Metallization in Eastern Tianshan Orogenic Belt[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese with English abstract).
- XU Guo-feng, SHAO Lian-jie. 1980. The Typomorphic Characteristics of Pyrite and Its Practical Significance[J]. *Geological Review*, 26(6): 541-546(in Chinese).

我国首次实现对地壳全部元素精确分析

由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所实施的深部探测专项“地壳全元素探测技术与实验示范”项目(SinoProbe-04),首次按照国际标准建立了覆盖全国的地球化学基准网,并建成了一套81个指标(含78种元素)的地壳全元素精确分析系统。

“地壳全元素探测技术与实验示范”项目旨在通过重点突破地壳全元素(78种元素)精确分析、地壳深部物质成分识别、盆地及盆地周边矿产资源穿透性地球化学探测、多尺度海量地球化学数据与图形查询及显示等4项关键技术,通过开展地壳物质成分联合探测实验、精确获取地壳全元素(78种元素)地球化学基准值、揭示大型矿集区形成的物质组分背景,达到构建地壳地球化学模型、建立覆盖全国的地球化学基准网;选择穿越不同大地构造单元和大型矿集区的3条地球化学走廊带,进行地壳物质成分联合探测实验,精确探测走廊带内76种元素含量和变化,构建走廊带地壳地球化学模型,进而揭示大型矿集区形成的物质背景和地球化学标志,为了解过去地球化学演化和预测未来环境变化提供地球化学标尺。

本刊编辑部 采编