

新疆希勒库都克铜钼矿床 黄铁矿微量元素和稀土元素特征

龙灵利^{1,2}, 王京彬^{1,2,3}, 王玉往^{1,2,3}, 王莉娟², 廖震^{1,2},
赵路通^{1,2}, 孙志远^{1,2}, 李德东^{1,2}, 高一菡^{1,2}

(1. 北京矿产地质研究院, 北京 100012; 2. 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100012;
3. 中色地科矿产勘查股份有限公司, 北京 100012)

摘要 新疆希勒库都克铜钼矿床是一个形成于早石炭世晚期的斑岩型矿床。矿区黄铁矿稀土总量为 $0.64 \times 10^{-6} \sim 317 \times 10^{-6}$, 轻稀土相对富集, 重稀土较为平缓, $(La/Yb)_N$ 为 $3.23 \sim 38.84$, $(La/Sm)_N$ 为 $1.85 \sim 8.15$, $(Gd/Lu)_N$ 为 $0.65 \sim 5.24$; 钕多表现为较明显负异常, δEu 为 $0.47 \sim 0.64$, 铈多具弱的负异常, δCe 为 $0.49 \sim 0.99$ 。黄铁矿的微量和稀土元素配分曲线模式特征与含矿斑岩类似, 表明二者具同源性; Co/Ni 比值介于 $0.46 \sim 11.65$ 之间, 显示岩浆热液成因特征; Y/Ho 比值主要集中在 $29.4 \sim 35.0$ 之间, 与含矿斑岩体相似, 分布在球粒陨石值附近, 表明成矿流体可能来源于含矿斑岩。希勒库都克铜钼矿区黄铁矿微量元素和稀土元素地球化学特征综合反映出它们是同一岩浆热液作用的产物, 成矿流体来源于含矿斑岩体。文章的研究结果进一步佐证了该矿床的斑岩型矿床成因。

关键词 新疆 希勒库都克 微量元素 稀土元素 黄铁矿 地球化学

中图分类号: P618.41; P618.65; P618.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-7801(2014)02-0169-09

黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物,也是许多不同成因类型矿床中广泛出现且各具特色的矿物,特别是热液矿床中几乎都有黄铁矿的出现。黄铁矿中含有丰富的微量元素,其含量和比值可为探讨黄铁矿的成因^[1-2]、成矿物质来源^[3-4]、成矿流体来源^[5]及矿床成因^[6-8]等提供有益的信息。

位于新疆北部富蕴县境内的希勒库都克铜钼矿床是一个斑岩型矿床^[9-13],前人已经对该矿床的矿床地质特征、含矿斑岩岩石地球化学特征、含矿斑岩形成时代、成矿年龄、成矿流体、矿床成因、找矿预测等进行过研究,并取得了一系列成果^[9-17]。但对成矿物质、成矿流体来源的讨论较为缺乏。本文拟在前人研究的基础上,通过该矿床中黄铁矿稀土和微量元素特征的研究,来探讨黄铁矿的成因、成矿流体及成矿物质来源等问题,并进一步剖析该矿床成因。

1 成矿地质背景

希勒库都克铜钼矿床位于准噶尔盆地东北缘的东准噶尔造山带内(图1)。区内出露的地层自下而上主要有:下泥盆统托让格库组层凝灰岩、凝灰岩夹安山岩,中泥盆统北塔山组海相中基性火山熔岩、火山碎屑岩夹陆源碎屑及碳酸盐沉积,中泥盆统蕴都喀拉组凝灰砂岩、凝灰砾岩、中酸性火山岩夹火山碎屑岩、砂岩、凝灰砂岩夹酸性火山岩,下石炭统黑山头组安山岩、凝灰岩、凝灰质砂岩、凝灰质角砾岩、砂岩等,下石炭统南明水组砂岩、凝灰质砂岩、粉砂岩夹砾岩、凝灰岩、粉砂岩、砂岩夹中基性熔岩。区内断裂发育,以近东西向、北西西向、北西向断裂为主,北西—北西向断裂为区域大断裂,如研究区北部的额尔齐斯深大断裂,不仅控制岩浆岩生成,还控制

[收稿日期] 2013-11-14

[基金项目] 国家自然科学基金项目(编号:41202064)、国家重点基础发展研究计划项目(编号:2014CB440803)和中国地质调查局项目(编号:121200113086300)共同资助。

[第一作者简介] 龙灵利,女,1979年生,博士,高级工程师,从事矿床地质地球化学研究等工作。

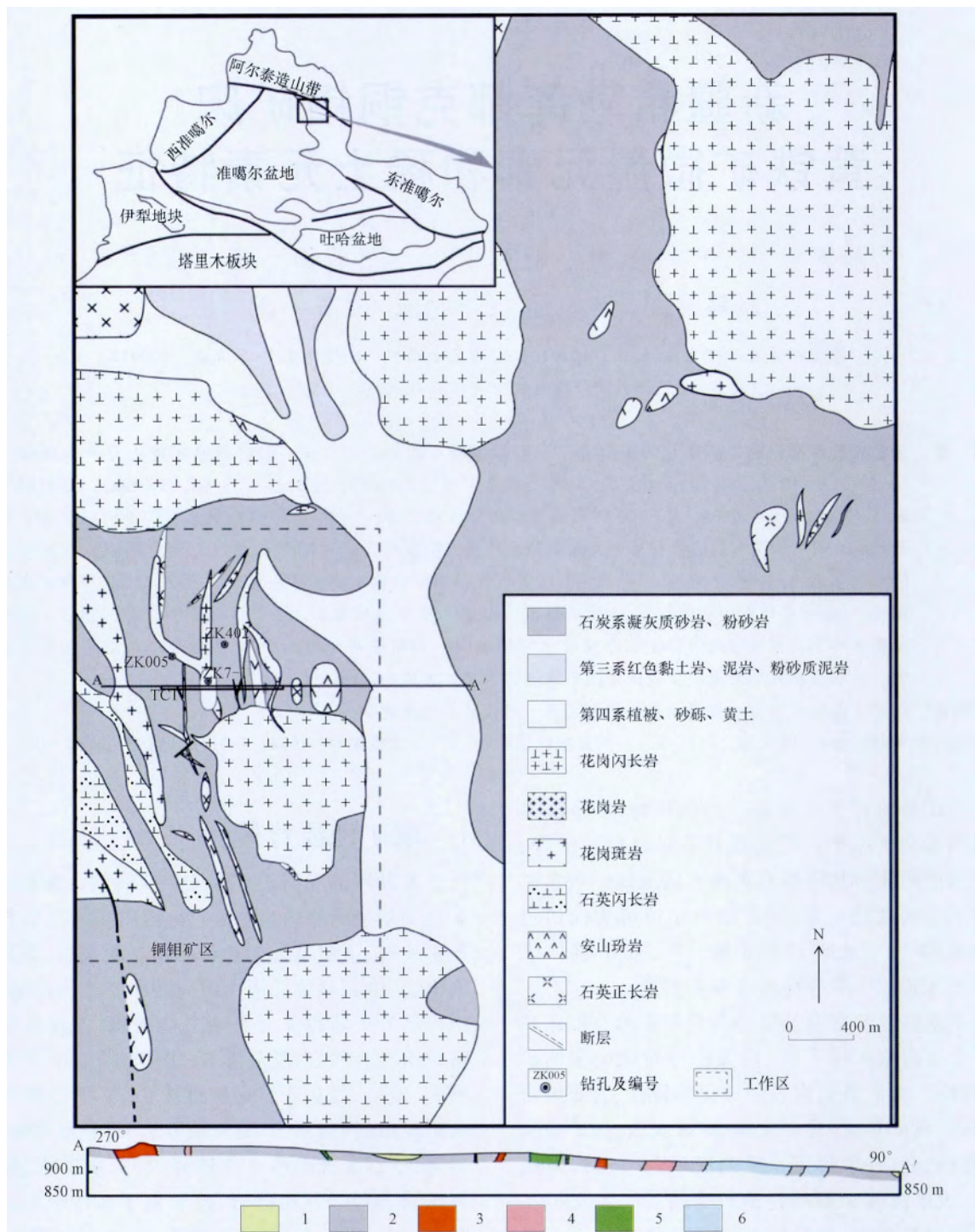


图1 希勒库都克铜钼矿区地质、剖面简图

1—第四系沉积物;2—石炭系凝灰质砂岩、粉砂岩;3—花岗斑岩;4—花岗闪长岩;5—石英闪长岩;6—安山玢岩

铜、镍、钼、金等多金属矿床的分布;区内褶皱构造简单,主要为沙尔布拉克复向斜,希勒库都克矿区位于该复向斜北侧沙尔布拉克向斜南侧。区内发育的侵

入岩主要为晚古生代岩浆活动产物,岩性从超基性到酸性均有发育,且与Ni、Cu、Mo、Au等多金属矿化关系较为密切,如喀拉通克大型铜镍矿、索尔库

都克铜钼矿以及本文研究的希勒库都克铜钼矿床均与该期侵入体有关,超基性岩类主要沿喀拉通克—沙尔布拉克南分布,多为出露小于 1 km^2 的小岩体,产有喀拉通克铜镍矿;基性岩体分布于索尔库都克铜钼矿东部、沙尔布拉克西南部等,以辉长岩为主;中酸性岩分布广泛,主要为黑云母(斜长)花岗岩、黑云母花岗岩、二云母花岗岩、花岗闪长岩,少量石英闪长岩、闪长岩、花岗斑岩等,以岩基、岩株、岩床、岩脉等形式产出,希勒库都克铜钼矿成矿母岩可能为形成于 $(329.6 \pm 4.1)\text{ Ma}$ 的花岗斑岩^[9]。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质

希勒库都克铜钼矿床矿区断裂构造发育。受区域构造影响,矿区内次级断裂以北西、北北西向两组为主,北西向的萨尔布拉克—阿克塔斯断裂带从矿区的北部通过。矿区出露的地层主要为下石炭统南明水组,以及少量第三系、第四系的覆盖层。下石炭统南明水组为一套滨海—浅海相的火山碎屑岩、陆源碎屑岩系,以凝灰质砂岩为主,夹粉砂岩、粉砂质泥灰岩、凝灰质泥板岩、玻屑凝灰岩、硅质岩、不纯大理岩等(图1)。矿区北部有大面积的花岗闪长岩出露,其为灰白色,中粒结构,岩体中发育暗色微粒包体^[18],有浸染状铜矿化侵入南明水组地层中,围岩发生角岩化和硅化等蚀变;中北部亦出露有少量的安山玢岩,岩体周边有明显的褐铁矿氧化边;西南部出露较大面积的花岗闪长岩、花岗斑岩、石英闪长岩、安山玢岩,其中花岗斑岩和石英闪长岩中发育大量硫化物和硫化物石英(细)脉,为该区主要含矿岩石。

2.2 矿体和矿石特征

目前已圈定12条钼矿(化)体、7条铜矿(化)体,矿体主要赋存于花岗斑岩与石英闪长岩、凝灰质粉砂岩内外接触带及凝灰质粉砂岩中。矿体均呈似层状、似层状—透镜状,走向 $350^\circ \sim 360^\circ$,倾向东,倾角 $25^\circ \sim 40^\circ$,呈大致平行产出,具分支、局部尖灭再现等现象。矿体长 $100 \sim 300\text{ m}$,宽 $90 \sim 380\text{ m}$,真厚度 $0.84 \sim 30.37\text{ m}$ 。矿床中矿石类型主要有铜矿石和钼矿石两种,Cu品位 $0.1\% \sim 3.76\%$,6个Cu矿体平均品位 $0.44\% \sim 0.67\%$,Mo品位较低,为

$0.061\% \sim 0.119\%$,7条工业矿体平均品位 $0.061\% \sim 0.097\%$ 。铜矿石和钼矿石均以细脉、网脉和浸染状构造为特征。铜矿石金属矿物主要是黄铜矿和黄铁矿,含少量辉钼矿、白铁矿、磁铁矿、方铅矿、闪锌矿等,脉石矿物主要有石英、绢云母、绿泥石、绿帘石,少量斜长石、黑云母、角闪石、方解石等;钼矿石金属矿物主要是辉钼矿和黄铁矿,含少量黄铜矿、白铁矿、磁铁矿,脉石矿物主要有石英、绢云母、绿泥石、绿帘石,少量钾长石、斜长石、黑云母、角闪石、方解石、石膏、萤石等。

3 样品采集及分析方法

主要采集矿区内与成矿关系密切的花岗斑岩、石英闪长岩、含辉钼矿—石英细脉的凝灰质砂岩、硅化的火山岩,采样位置及特征见表1。按常规方法挑选出其中的黄铁矿。挑选黄铁矿大致流程如下:首先将采集样品机械破碎、过筛(根据黄铁矿颗粒大小定筛孔目数),进行粗淘,对重的部分进行强磁选和电磁选,挑出无磁性部分,再进行精淘或重液选,对重的部分采用高频介电分离仪挑选出金属矿物,在显微镜下进一步挑选出黄铁矿并进行称重。

在核工业北京地质研究院分析测试研究中心,采用高分辨率电感耦合等离子质谱仪(Finnigan MAT Element1),对挑选出的黄铁矿样品进行微量和稀土元素分析。分析流程简述如下:准确称取样品 0.0500 g 放入 25 mL 专用溶样罐中,先用少量水润湿,轻轻震动使样品均匀,加入 1 mL 氢氟酸, 3 mL 硝酸, 1 mL 高氯酸,盖上专用溶样罐盖,在低温电热板上 200°C 加热溶解,待样品分解后,打开溶样罐,在低温电热板上加热蒸至近干,滴加两滴高氯酸,再次蒸至近干后加入 $1:1$ 硝酸 3 mL ,盖上专用溶样罐盖焖置一段时间。用 1% 硝酸提取至 50 mL 容量瓶中,摇均匀后在ICP-MS上采用在线内标(Rh)法进行测量。

4 分析结果及讨论

研究区黄铁矿稀土元素及微量元素分析结果见表2。

4.1 稀土元素特征

从表2和图2中可以看出,该区黄铁矿除了含

表 1 希勒库都克铜钼矿区采样位置及特征

| 样品编号 | 采样位置 | 样品性质 | 特征 |
|-----------|--------------------|-------|-----------------------------------|
| X813-1 | TC1 探槽 | 围岩地层 | 硅化火山岩,发育细粒浸染状黄铁矿化 |
| JX8816-1 | ZK005 钻孔,94 m 处 | 围岩地层 | 凝灰质砂岩,发育浸染状、细脉浸染状黄铁矿化 |
| JX8816-3 | ZK005 钻孔,176 m 处 | 夕卡岩 | 含铜夕卡岩,黄铜矿成稀疏浸染状、黄铁矿呈稠密浸染状 |
| JX8816-5 | ZK005 钻孔,233 m 处 | 热液角砾岩 | 角砾由花岗斑岩和围岩火山岩地层组成,发育浸染状、细脉浸染状黄铁矿化 |
| JX8816-18 | ZK005 钻孔,501 m 处 | 围岩地层 | 凝灰质砂岩,发育石英—辉钼矿脉,黄铁矿呈浸染状分布于岩石中 |
| X7912-3 | ZK07-1 钻孔,59 m 处 | 含矿岩石 | 花岗斑岩,发育黄铁矿—石英网脉 |
| X7912-4 | ZK07-1 钻孔,90 m 处 | 含矿岩石 | 流纹斑岩,浸染状黄铁矿化 |
| X7912-10 | ZK07-1 钻孔,130 m 处 | 含矿岩石 | 石英闪长岩,浸染状黄铁矿化 |
| X7912-26 | ZK07-1 钻孔,496 m 处 | 含矿岩石 | 石英闪长岩,发育 2 cm 左右的石英—黄铁矿脉 |
| X816-1 | ZK402 钻孔,403 m 处 | 含矿岩石 | 绿泥石化石英闪长岩,发育细粒浸染状黄铁矿化 |
| X816-7 | ZK402 钻孔,978 m 处 | 含矿岩石 | 钾化的流纹斑岩,黄铁矿呈浸染状、细脉浸染状 |
| X816-14b | ZK402 钻孔,大于 1000 m | 含矿岩石 | 石英闪长岩,黄铁矿呈浸染状、细脉浸染状 |
| JX8816-11 | ZK005 钻孔,336 m 处 | 含矿岩石 | 石英闪长岩,星点状黄铁矿化 |
| JX8816-16 | ZK005 钻孔,467 m 处 | 含矿岩石 | 花岗斑岩,黄铁矿呈星点状分布,或沿裂隙充填 |

表 2 希勒库都克铜钼矿床黄铁矿中稀土元素和微量元素数据

 $\omega_B/10^{-6}$

| 样品编号 | X813-1 | JX8816-1 | JX8816-3 | JX8816-5 | JX8816-18 | X7912-3 | X7912-4 | X7912-10 | X7912-26 | X816-1 | X816-7 | X816-14b | JX8816-11 | JX8816-16 |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|---------|---------|---------------------------|-----------|-------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 含黄铁矿 岩石类型 | 硅化 火山岩 | 凝灰质 砂岩 | 含铜 夕卡岩 | 热液 角砾岩 | 含辉钼矿 —石英脉 的凝灰质 砂岩 | 花岗斑岩 | 石英斑岩 | 含浸染状 黄铁矿的 石英闪长 岩 | 石英 闪长岩 | 绿泥石化 石英闪长 岩 | 钾化流纹 斑岩 | 石英闪长 岩 | 石英闪长 岩 | 花岗斑岩 |
| Li | 2.33 | 1.4 | 2.4 | 3.29 | 7.86 | 0.93 | 0.856 | 1.13 | 0.792 | 0.626 | 2.33 | 2.33 | 4.7 | 3.48 |
| Be | 未检出 | 0.008 | 0.042 | 0.02 | 0.059 | 0.062 | 0.027 | 0.123 | 0.007 | 0.041 | 0.06 | 未检出 | 未检出 | 0.034 |
| Sc | 3.71 | 0.623 | 0.569 | 0.539 | 0.421 | 0.991 | 0.323 | 1.05 | 0.092 | 1.57 | 1.94 | 0.953 | 0.735 | 0.398 |
| V | 111 | 1.28 | 14.3 | 28.6 | 96.6 | 21.1 | 26.5 | 20.1 | 23.6 | 64.4 | 1.24 | 23.6 | 3.41 | 60.8 |
| Cr | 12.1 | 0.911 | 1.31 | 3.19 | 13.2 | 1.77 | 1.15 | 1.98 | 1.55 | 3.52 | 1.24 | 3.32 | 2.08 | 4.73 |
| Co | 206 | 479 | 280 | 254 | 718 | 86.8 | 126 | 36.7 | 214 | 468 | 175 | 402 | 739 | 195 |
| Ni | 204 | 145 | 181 | 108 | 547 | 188 | 24.1 | 3.15 | 40.1 | 66.3 | 45.4 | 242 | 409 | 67.6 |
| Cu | 166 | 107 | 110 | 967 | 3511 | 504 | 32.4 | 60.2 | 87.1 | 832 | 139 | 256 | 2099 | 2475 |
| Zn | 35.4 | 126 | 16.2 | 15.4 | 58.1 | 30.5 | 17.9 | 11.1 | 8.39 | 22.5 | 157 | 50.4 | 57.8 | 229 |
| Ga | 2.43 | 1.09 | 0.955 | 1.14 | 4.06 | 1.02 | 0.629 | 0.925 | 0.424 | 1.29 | 1.58 | 0.952 | 1.57 | 0.94 |
| As | 19.5 | 16.2 | 10.7 | 4.57 | 13.4 | 54.2 | 10.3 | 8.65 | 7.36 | 9.78 | 14.8 | 3.44 | 10.1 | 136 |
| Se | 0.103 | 0.097 | 0.354 | 0.121 | 0.142 | 2.46 | 1.7 | 1.79 | 4.19 | 0.212 | 0.099 | 0.142 | 0.099 | 0.132 |
| Rb | 3.27 | 0.778 | 0.081 | 1.02 | 5.97 | 3.55 | 1.63 | 3.54 | 0.993 | 2.39 | 1.95 | 1.05 | 3.08 | 0.967 |
| Sr | 5.38 | 6.8 | 0.709 | 6.78 | 17.5 | 23.1 | 7.45 | 5.05 | 4.5 | 7.12 | 3.34 | 5.15 | 7.14 | 31 |
| Y | 6.3 | 7.3 | 0.173 | 5.38 | 23.3 | 5.68 | 3.38 | 7.06 | 0.525 | 4.48 | 4.48 | 3.02 | 7.84 | 1.95 |
| Zr | 22.4 | 41.3 | 0.547 | 49.3 | 16.3 | 141 | 38.7 | 133 | 4.74 | 31.7 | 30.9 | 41.3 | 68.3 | 43.9 |
| Nb | 0.505 | 0.151 | 0.025 | 0.423 | 0.794 | 1.67 | 1.39 | 5.83 | 0.506 | 0.154 | 1.7 | 0.277 | 0.322 | 0.291 |
| Mo | 未检测 | 未检测 | 未检测 | 未检测 | 未检测 | 3.46 | 2.91 | 2.41 | 0.833 | 未检测 | 未检测 | 未检测 | 未检测 | 未检测 |

| 续表 | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------------|---------|---------|---------------------------|-----------|-------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 样品编号 | X813-1 | JX8816-1 | JX8816-3 | JX8816-5 | JX8816-8 | X7912-3 | X7912-4 | X7912-10 | X7912-26 | X816-1 | X816-7 | X816-14b | JX8816-11 | JX8816-16 |
| 含黄铁矿 岩石类型 | 硅化 火山岩 | 凝灰质 砂岩 | 含铜 夕卡岩 | 热液 角砾岩 | 含辉钼矿 —石英脉 的凝灰质 砂岩 | 花岗斑岩 | 石英斑岩 | 含浸染状 黄铁矿的 石英闪长 岩 | 石英 闪长岩 | 绿泥石化 石英闪长 岩 | 钾化流纹 斑岩 | 石英闪长 岩 | 石英闪长 岩 | 花岗斑岩 |
| Cd | 0.104 | 0.429 | 0.025 | 0.14 | 1.1 | 0.353 | 0.168 | 0.086 | 0.19 | 0.095 | 0.749 | 0.059 | 0.341 | 4.46 |
| In | 0.021 | 0.009 | 0.005 | 0.05 | 0.083 | 0.135 | 0.004 | 未检出 | 未检出 | 0.021 | 0.016 | 0.012 | 0.072 | 0.016 |
| Sn | 1.08 | 1.01 | 0.747 | 1.26 | 2.66 | 2.45 | 1.34 | 1.45 | 0.629 | 0.982 | 4.97 | 0.935 | 5.09 | 0.651 |
| Sb | 100 | 1.07 | 0.088 | 0.349 | 0.953 | 0.148 | 0.082 | 0.273 | 0.005 | 1.31 | 2.48 | 0.146 | 0.497 | 4.6 |
| Cs | 0.105 | 0.05 | 0.044 | 0.028 | 0.713 | 0.101 | 0.056 | 0.104 | 0.034 | 0.197 | 0.078 | 0.042 | 0.26 | 0.069 |
| Ba | 6.53 | 185 | 0.217 | 7.24 | 11.1 | 22.4 | 10.9 | 18.2 | 4.8 | 97 | 23.7 | 7.24 | 18.4 | 126 |
| Hf | 0.52 | 1.09 | 0.016 | 1.31 | 0.422 | 3.38 | 0.866 | 2.94 | 0.133 | 0.931 | 1.74 | 1.28 | 2.23 | 1.18 |
| Ta | 0.1 | 0.004 | 0.002 | 0.012 | 0.002 | 0.129 | 0.074 | 0.343 | 0.029 | 未检出 | 0.084 | 未检出 | 0.028 | 未检出 |
| W | 0.293 | 0.145 | 0.039 | 0.37 | 0.75 | 1.09 | 3.6 | 3.46 | 0.965 | 0.948 | 6.46 | 0.57 | 0.561 | 0.176 |
| Re | 0.008 | 0.027 | 0.125 | 0.096 | 0.572 | 0.007 | 0.001 | 0.059 | 0.017 | 0.268 | 0.129 | 0.051 | 0.138 | 0.23 |
| Tl | 0.048 | 0.054 | 0.035 | 0.031 | 0.219 | 0.022 | 5.84 | 0.01 | 未检出 | 0.035 | 0.078 | 0.012 | 0.082 | 0.06 |
| Pb | 29 | 84.1 | 6.16 | 17 | 339 | 102 | 37.5 | 19.2 | 27.6 | 28.4 | 406 | 34.7 | 1136 | 1129 |
| Bi | 0.541 | 0.856 | 1.1 | 1.17 | 1.57 | 13.6 | 2.76 | 2.03 | 2.09 | 2.52 | 7.23 | 1.4 | 2.53 | 4.2 |
| Th | 2.72 | 1.76 | 0.093 | 2.6 | 2.55 | 1.04 | 0.397 | 1.36 | 0.162 | 2.98 | 8.1 | 4.12 | 3.43 | 6.76 |
| U | 0.212 | 0.404 | 0.038 | 12.1 | 0.651 | 0.915 | 0.515 | 1.42 | 0.105 | 7.1 | 3.18 | 14 | 0.392 | 1.47 |
| La | 19.1 | 18.8 | 0.172 | 12.4 | 73.3 | 1.3 | 1.36 | 5.33 | 0.734 | 6.08 | 20.9 | 3.96 | 17.1 | 7.6 |
| Ce | 22.4 | 23.3 | 0.172 | 16.5 | 112 | 2.7 | 3.2 | 10 | 1.35 | 8.55 | 25.8 | 5.41 | 19.5 | 7.79 |
| Pr | 3.68 | 3.85 | 0.04 | 3.08 | 18.4 | 0.388 | 0.463 | 1.15 | 0.183 | 1.52 | 3.9 | 1.01 | 3.22 | 1.07 |
| Nd | 13.6 | 15.5 | 0.165 | 13 | 76.9 | 1.63 | 2.05 | 4.24 | 0.668 | 6.16 | 17.1 | 4.11 | 13.7 | 3.43 |
| Sm | 2.14 | 2.77 | 0.016 | 2.32 | 14.3 | 0.453 | 0.448 | 0.757 | 0.123 | 1.16 | 2.16 | 0.904 | 2.63 | 0.602 |
| Eu | 0.252 | 0.408 | 0.006 | 0.349 | 1.83 | 0.133 | 0.074 | 0.13 | 0.022 | 0.162 | 0.251 | 0.151 | 0.32 | 0.1 |
| Gd | 1.4 | 2.01 | 0.012 | 1.47 | 9.16 | 0.657 | 0.457 | 0.78 | 0.135 | 0.669 | 1.21 | 0.666 | 1.81 | 0.328 |
| Tb | 0.211 | 0.273 | 0.005 | 0.182 | 1.07 | 0.146 | 0.098 | 0.15 | 0.015 | 0.122 | 0.153 | 0.092 | 0.267 | 0.048 |
| Dy | 1.1 | 1.41 | 0.012 | 0.902 | 5.11 | 0.821 | 0.525 | 0.922 | 0.096 | 0.653 | 1.13 | 0.548 | 1.58 | 0.263 |
| Ho | 0.209 | 0.233 | 0.003 | 0.166 | 0.79 | 0.188 | 0.109 | 0.234 | 0.015 | 0.137 | 0.134 | 0.102 | 0.267 | 0.06 |
| Er | 0.485 | 0.692 | 0.019 | 0.488 | 2.05 | 0.586 | 0.339 | 0.705 | 0.056 | 0.424 | 0.381 | 0.325 | 0.83 | 0.221 |
| Tm | 0.08 | 0.11 | 0.00 | 0.08 | 0.28 | 0.09 | 0.05 | 0.12 | 0.01 | 0.08 | 0.07 | 0.05 | 0.13 | 0.03 |
| Yb | 0.44 | 0.73 | 0.02 | 0.57 | 1.64 | 0.69 | 0.30 | 0.73 | 0.05 | 0.47 | 0.39 | 0.31 | 0.97 | 0.30 |
| Lu | 0.06 | 0.13 | 0.00 | 0.11 | 0.22 | 0.13 | 0.05 | 0.11 | 0.01 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.15 | 0.05 |
| (La/Yb) _N | 31.14 | 18.52 | 6.49 | 15.58 | 32.06 | 1.36 | 3.23 | 5.27 | 10.53 | 9.22 | 38.84 | 9.31 | 12.63 | 17.93 |
| (La/Sm) _N | 5.76 | 4.38 | 6.94 | 3.45 | 3.31 | 1.85 | 1.96 | 4.55 | 3.85 | 3.38 | 6.25 | 2.83 | 4.20 | 8.15 |
| (Gd/Lu) _N | 2.70 | 1.94 | 0.74 | 1.64 | 5.24 | 0.65 | 1.13 | 0.87 | 2.38 | 1.29 | 2.49 | 1.52 | 1.51 | 0.83 |
| δEu | 0.47 | 0.56 | 0.99 | 0.57 | 0.50 | 0.87 | 0.61 | 0.62 | 0.64 | 0.54 | 0.47 | 0.61 | 0.49 | 0.61 |
| δCe | 0.61 | 0.64 | 0.49 | 0.64 | 0.73 | 0.92 | 0.99 | 0.94 | 0.88 | 0.67 | 0.65 | 0.65 | 0.60 | 0.59 |
| ΣREE | 40.7 | 26.0 | 15.66 | 21.9 | 42 | 5.65 | 7.9 | 12.2 | 18.3 | 15.1 | 48.7 | 14.9 | 19.4 | 28.1 |
| Co/Ni | 1.01 | 3.30 | 1.55 | 2.35 | 1.31 | 0.46 | 5.23 | 11.65 | 5.34 | 7.06 | 3.85 | 1.66 | 1.81 | 2.88 |
| Zr/Hf | 43.08 | 37.89 | 34.19 | 37.63 | 38.63 | 41.72 | 44.69 | 45.24 | 35.64 | 34.05 | 17.76 | 32.27 | 30.63 | 37.20 |
| Nb/Ta | 5.05 | 37.75 | 12.50 | 35.25 | 397.00 | 12.95 | 18.78 | 17.00 | 17.45 | | 20.24 | | 11.50 | |
| Y/Ho | 30.14 | 31.33 | 57.67 | 32.41 | 29.49 | 30.21 | 31.01 | 30.17 | 35.00 | 32.70 | 33.43 | 29.61 | 29.36 | 32.50 |

注: 表中球粒陨石标准化值据文献[21]。

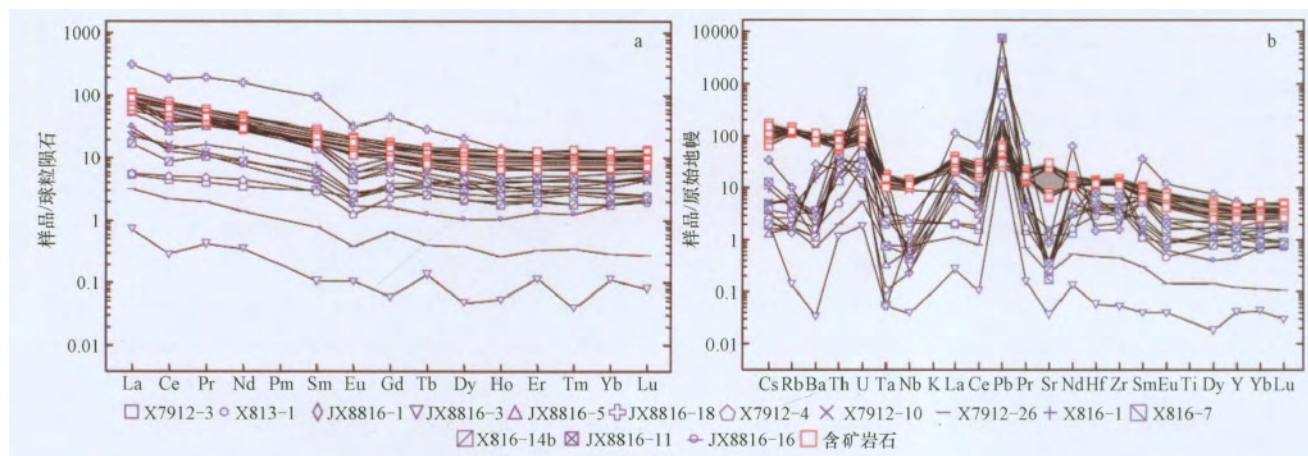


图2 希勒库都克铜钼矿床黄铁矿稀土元素球粒陨石标准化图(a)和微量元素原始地幔标准化蛛网图(b)

(a 据文献[21] b 据文献[23])

铜夕卡岩中黄铁矿微量元素特征显示一定的四重效应(或四分组效应),与其他略有不同外,均显示轻稀土相对富集的右倾型配分模式(图2),轻稀土分馏较大,重稀土分馏不太明显。

该区黄铁矿稀土总量 ΣREE 变化较大,介于 $0.64 \times 10^{-6} \sim 317 \times 10^{-6}$ 之间;轻稀土相对富集,重稀土较为平缓, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 $3.23 \sim 38.84$, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 $1.85 \sim 8.15$, $(\text{Gd}/\text{Lu})_N$ 为 $0.65 \sim 5.24$;钕均表现为较明显负异常, δEu 为 $0.47 \sim 0.64$,铈也表现弱的负异常, δCe 为 $0.49 \sim 0.99$ 。从该区黄铁矿稀土元素球粒陨石标准化图(图2)中可看出从含矿岩石(JX8816, X7912-3, X7912-4, X7912-10) → 含矿岩石、地层 → 夕卡岩(JX8816-3), δEu 和 δCe 有由 δEu 明显负异常、 δCe 无明显异常 → δEu 负异常、 δCe 弱的负异常 → δEu 弱正异常、 δCe 负异常变化的特征,而钕在还原条件下呈 Eu^{2+} 与其他三价稀土元素分离、铈在氧化条件下呈 Ce^{4+} 状态与其他稀土元素分离,上述特征表明研究区成矿流体从含矿岩石到围岩再到夕卡岩运移过程有从还原环境到氧化环境过渡的特征。

将该区黄铁矿稀土元素特征和与成矿关系密切的含矿花岗斑岩、石英闪长岩进行对比,结果(图2)显示,二者间非常相似,总的来看黄铁矿的稀土总量略低于含矿岩体($87.6 \times 10^{-6} \sim 90.5 \times 10^{-6}$ 、 $67.9 \times 10^{-6} \sim 117.6 \times 10^{-6}$)^[9]。尽管在稀土总量上它们存在差异,但从稀土元素配分模式来看,它们又存在非常相似的特征;微量元素原始地幔标准化蛛网图显

示特征与稀土元素类似,黄铁矿的微量元素分配特征同样与含矿岩石类似(图2),该特征表明二者间具密切的成因关系。

稀土元素(REE)属于不活泼元素,在热液体系中,稀土元素地球化学十分有效地示踪成矿流体的来源和水-岩相互作用^[19]。对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^[20]。而矿物的稀土元素(REE)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特征控制。由于 REE^{3+} 的离子半径($0.977 \times 10^{-10} \sim 1.16 \times 10^{-10}$)与 Fe^{2+} 的离子半径(0.78×10^{-10})相差较远^[22],REE 很难类质同象代替黄铁矿中的 Fe^{2+} ,不能进入黄铁矿的晶格中,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,该特征反应了黄铁矿中REE受晶体结构的影响不大,应该主要受形成黄铁矿介质的REE特征控制^[5]。因此,黄铁矿的REE特征基本代表了成矿流体的REE特征。希勒库都克矿区黄铁矿REE特征与含矿岩体非常类似,表明该矿区的成矿流体可能来源于含矿斑岩体,这与矿区矿体石英中流体包裹体研究结果吻合^[11-12]。王莉娟等^[11-12]研究表明,该研究区流体包裹体以富含子矿物为主要特征,且含 CO_2 包裹体,主成矿阶段成矿温度集中在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$,气液包裹体盐度在 $2.07\% \sim 20.89\% \text{NaCl}_{\text{eq}}$,含子矿物包裹体盐度在 $31.39\% \sim 63.91\% \text{NaCl}_{\text{eq}}$,这种高温、高盐度的流体主要为岩浆来源;流体中 Na^+/K^+ 比值高,富含 Na^+ 、 Cl^- ,是流体源于岩浆源

区的反映; 流体中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值在 $0.9\text{‰} \sim 5.2\text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值在 $-92.85\text{‰} \sim -73.57\text{‰}$, 反映出其主要源于岩浆水或岩浆水与天水的混合水; 流体包裹体总的特征反应成矿流体来源于含矿岩浆, 且成矿流体有从斑岩体下部向上部、从岩体内部向岩体外接触带流动的规律。

4.2 微量元素特征

该矿床黄铁矿中相对富集 Cu、Zn、Co、Ni 等元素。 $\omega(\text{Cu})$ 为 $32.4 \times 10^{-6} \sim 2475 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{Zn})$ 为 $8.39 \times 10^{-6} \sim 229 \times 10^{-6}$, 均表现为含矿斑岩(花岗岩)中含量最高, 这与地质事实也较为符合, 在铜钼矿外围已发现脉状锌矿化(如希9矿区的金钼矿化点、钼矿区北的金钼矿化点), 且成矿同样与花岗岩斑岩密切相关。 $\omega(\text{Co})$ 为 $36.7 \times 10^{-6} \sim 718 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{Ni})$ 为 $3.15 \times 10^{-6} \sim 547 \times 10^{-6}$, Co/Ni 比值介于 $0.46 \sim 11.65$ 之间, 变化较大。尽管该矿床是以 Mo 为主的铜钼矿, 但主要含矿岩石黄铁矿中 Mo 的含量并不高, $\omega(\text{Mo})$ 为 $0.833 \times 10^{-6} \sim 3.46 \times 10^{-6}$, 这说明 Mo 可能并不容易进入黄铁矿晶格中, 小秦岭地区的车仓峪钼矿中黄铁矿也具相似的特征^[24]。

矿床中存在矿物的化学成分标型, 即同一种矿物中元素含量及其比值因成矿作用不同而变化, 其受控于形成条件及作用, 可利用这些特征来探讨矿床成因。Bralia 等^[6](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 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, $1.17 < \text{Co/Ni} < 5$; 火山喷气块状硫化物矿床以高 Co 含量(平均 480×10^{-6})、低 Ni 含量(小于 100×10^{-6})及高的 Co/Ni 比值($5 \sim 50$, 平均 8.7)为特征。希勒库都克铜钼矿不同类型岩石中黄铁矿 Co/Ni 比值介于 $0.46 \sim 11.65$ 之间(图3), 其分布范围与热液成因黄铁矿特征最为类似。Y 和 Ho 常具有相同的地球化学行为, 在许多地质过程中, Y/Ho 比值并不发生变化, 其比值的变化一般与热液、岩石间的水—岩反应有关, 或者与不同热液系统间络合物介质差异有关^[25-26]。本文获得研究区黄铁矿 Y/Ho 为 $29.4 \sim 57.7$, 主要集中在 $29.4 \sim 35.0$, 平均为 31.34(最高值 57.7 为含铜夕卡岩中的黄铁矿, 与其他相差较大的原因可能为成矿流体与围岩发生水—岩反应所

致, 故不参与计算), 从图4中可观察到研究区黄铁矿与现在海底热液差异较大, 与含矿岩石的 Y/Ho ($25.7 \sim 29.2$, 平均为 27.40) 比值非常接近, 主要分布在球粒陨石值附近(图4), 表明二者具有同源性。根据研究区黄铁矿 Co、Ni、Y、Ho 含量及比值特征, 结合稀土元素特征, 推测成矿流体来自含矿岩石。

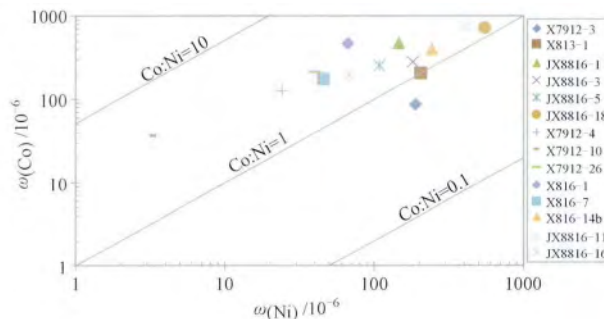


图3 希勒库都克铜钼矿床中黄铁矿 Co/Ni 分布图

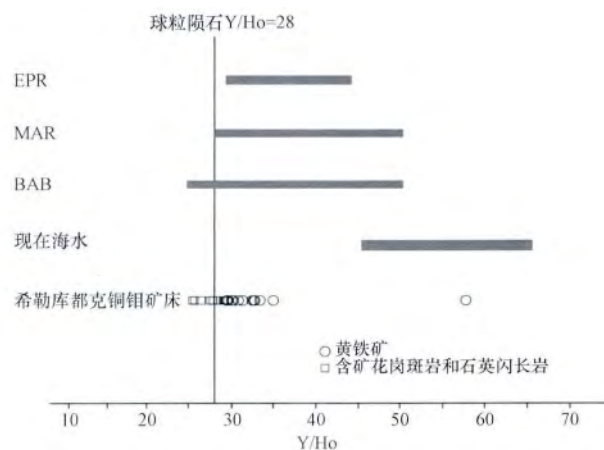


图4 希勒库都克铜钼矿床中黄铁矿及含矿岩石 Y/Ho 比值 (热液流体数据来自文献[25-27-28], 含矿岩体数据来自文献[9])

BAB—弧后盆地; MAR—中大西洋洋脊; EPR—东太平洋洋脊

Y—Ho、Zr—Hf、Nb—Ta 因具有两两相近的离子半径和电价, 在同一热液体系中较为稳定, 受到外界干扰时, 这些元素才会发生明显的分异。而该矿区不同岩石类型中黄铁矿的 Y/Ho ($29.36 \sim 57.67$), Zr/Hf ($30.63 \sim 45.24$), Nb/Ta ($5.05 \sim 37.75$, 其中最大值为 397) 除 Nb/Ta 中有个别值偏大外, 这 3 组比值变化范围非常小; 加之不同类型岩石中黄铁矿的微量和稀土元素总量虽然高低不同, 但总的配分模式高度相似, 上述特征均表明这些黄铁矿为一期岩浆热液活动作用的产物。

结合前人的研究成果,该矿床矿体产出与花岗岩密切相关,由岩体向外具硅化、绢云母化→硅化、钾长石化→绿泥石化、绢云母化、硅化→青磐岩化、黄铁矿化的面状蚀变分布特征,成岩成矿时代相近,成矿流体具高温高盐度, Na^+/K^+ 比值高,氢氧同位素反映主要为岩浆水等^[9-18],希勒库都克矿区黄铁矿微量元素和稀土元素的上述特征进一步佐证了该矿床的斑岩型矿床成因。

5 结论

(1) 希勒库都克铜钼矿区黄铁矿稀土和微量元素特征与含矿斑岩高度类似,表明该矿床成矿物质来源于含矿斑岩;

(2) 根据黄铁矿的 Eu、Ce 异常特征,推测成矿流体从岩体向围岩迁移过程是从还原环境向氧化环境过渡;

(3) 黄铁矿的 Co/Ni 比值,证实了其热液成因,推测该区的黄铁矿形成受含矿斑岩体的岩浆热液活动影响;

(4) 利用黄铁矿的 Y/Ho 比值,判断出成矿流体来自含矿岩石;

(5) 利用 Y-Ho、Zr-Hf、Nb-Ta 比值,分析得出该区不同类型岩石中黄铁矿为一期岩浆热液活动作用的产物。

综上所述,希勒库都克铜钼矿区不同岩石类型中黄铁矿是同一岩浆热液作用的产物,成矿物质、成矿流体来源于含矿斑岩体,该特征进一步证明了希勒库都克铜钼矿床的斑岩型矿床成因。

参考文献

- [1] 邵伟,陈光远,孙岱生.黄铁矿热电性研究方法及其在胶东金矿的应用[J].现代地质,1990,4(1):46-57.
- [2] R J Scott, S Meffre, SJM Woodhead, J Gilbert, SE Berry, RF Emsbo. Development of framboidal pyrite during diagenesis, low-grade regional metamorphism, and hydrothermal alteration [J]. Economic Geology and The Bulletin of The Society of Economic Geologists, 2009, 104(8): 1143-1168.
- [3] R R Large, V V Maslennikov, F Robert, L V Danyushevsky, Z Chang. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia [J]. Economic Geology, 2007, 102(7): 1233-1267.
- [4] R R Large, L Danyushevsky, C Hollit, V Maslennikov, S Meffer, S Gilbert, S Bull, R Scott, P Emsbo, H Thomas, B Singh, J Foster. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits [J]. Economic Geology, 2009, 104(5): 635-668.
- [5] 毕献武,胡瑞忠,彭建堂,等.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[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):1-4.
- [6] A Bralio, C Sabatini, F Troja. Revaluation of the Co/Ni ration in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems: evidences from southern Tuscany pyritic deposits [J]. Mineralium Deposita, 1979, 14(3): 353-374.
- [7] B A Brill. Trace element contents and partitioning of elements in ore minerals from the Csa Cu-Pb-Zn deposit, Australia [J]. Canadian Mineralogist, 1989, (27): 263-274.
- [8] O L Raymond. Pyrite composition and ore genesis in the Prince Lyell copper deposit, Mt Lyell mineral field, western Tasmania, Australia [J]. Ore Geology Reviews, 1996, (10): 231-250.
- [9] 龙灵利,王京彬,王玉往,王莉娟,王书来,蒲克信.新疆富蕴地区希勒库都克铜钼矿床含矿斑岩的年代学与地球化学特征[J].地质通报,2009,28(12):1840-1851.
- [10] 王玉往,王京彬,王书来,龙灵利,王莉娟,蒲克信,汪树栋,唐萍芝.新疆希勒库都克铜钼矿床地质特征和成因探讨[J].新疆地质,2010,28(4):370-376.
- [11] 王莉娟,王京彬,王玉往,龙灵利,新淑韵.新疆北部希勒库都克斑岩铜钼矿床赋矿岩石及成矿流体[J].新疆地质,2010,28(4):393-401.
- [12] 王莉娟,王京彬,王玉往,龙灵利,王书来,蒲克信.准噶尔北部希勒库都克斑岩型铜钼矿床地质与成矿流体[J].岩石学报,2009,25(4):944-954.
- [13] 龙灵利,王玉往,杜安道,王京彬,王莉娟,王书来,蒲克信,屈文俊.新疆希勒库都克铜钼矿床辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J].矿床地质,2011,30(4):635-644.
- [14] 张锐,丁汝福,游军,阴元军,李伟,汪树栋,胡玉平.希勒库都克铜钼矿床地质与化探异常特征[J].有色金属,2011,63(5):27-35.
- [15] 张华,丁汝福,王书来,蒲克信,刘进云.新疆富蕴县希勒库都克铜钼矿床地质特征[J].科学技术与工程,2011,11(4):705-709.
- [16] 丁汝福,游军,李春霞.新疆希勒库都克铜钼金矿靶区优选与评价[J].矿产勘查,2011,2(6):740-748.
- [17] 刘猛,游军,丁汝福.希勒库都克铜钼矿区地球物理、地球化学异常特征与找矿模型[J].新疆地质,2012,30(1):46-51.
- [18] 王玉往,王京彬,王书来,王莉娟,丁汝福,蒲克信.新疆富蕴希力库都克地区岩浆混合作用及其成矿意义[J].地质学报,2008,82(2):221-233.
- [19] P Henderson. Rare earth element geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984.
- [20] R A Mills, H Elderfield. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mond, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995,

- (59): 3511–3524.
- [21] S Sun, W F McDonough. Chemical and isotopic systematics of ocean basalts: implications for mantle composition and processes [M]// A D Saunders and M J Norry (eds), *Magmatism in ocean basin*. Geological Society London Special Publish, 1989, (42): 313–345.
- [22] R D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst*, 1976, (A32): 751–767.
- [23] W F McDonough, S Sun, A E Ringwood, E Jagoutz, A W Hofmann. K, Rb, and Cs in the earth and moon and the evolution of the earth mantle [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, Ross Taylor Symposium volum.
- [24] 赵海香, 蒋少涌, H E Frimmel, 戴宝章. 小秦岭地区车仓峪钼矿中黄铁矿微量元素原位 LA-ICP-MS 分析及其对矿床成因的指示意义 [J]. *矿床地质*, 2010, 29(增刊): 553–554.
- [25] M Bau, P Möller, P Dulski. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean sea water and their fractionation during redox-cycling [J]. *Marine chemical*, 1997, (56): 123–131.
- [26] 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义 [J]. *地质科技情况*, 2000, 19(1): 27–35.
- [27] M Bau, P Dulski. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic sea water [J]. *Chemical Geology*, 1999, (155): 77–90.
- [28] E Douville, P Bienvenu, J I Charlou. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, (63): 627–643.

Characteristics of REE composition and trace element of the pyrites from the Xilekuduke Cu – Mo deposit in Xinjiang

LONG Ling – li^{1 2 3}, WANG Jing – bin^{1 2 3}, WANG Yu – wang^{1 2 3}, WANG Li – juan², LIAO Zhen^{1 2}, ZHAO Lu – tong^{1 2}, SUN Zhi – yuan^{1 2}, LI De – dong^{1 2}, GAO Yi – han^{1 2}

(1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resource, Beijing 100012;

2. China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing 100012;

3. Sinotech Minerals Exploration Co., Ltd., Beijing 100012)

Abstract: The Xilekuduke Cu – Mo deposit, located in the Fuyun County, Xinjiang is a porphyry – type deposit which was formed in late stage of early Carboniferous. The REE abundance of pyrite from the Xilekuduke Cu – Mo deposit is relatively high with a range of from 0.64×10^{-6} to 317×10^{-6} of Σ REE. The light REE is relatively rich while the heavy REE distribution patterns are flat characterized with $(La/Yb)_N$ of 3.23 ~ 38.84, $(La/Sm)_N$ of 1.85 ~ 8.15, $(Gd/Lu)_N$ of 0.65 ~ 5.24. And the pyrites show obvious negative Eu anomaly with δEu of 0.47 ~ 0.64 and weak negative Ce anomaly with δCe of 0.49 ~ 0.99. The characteristics of REE distribution patterns and trace element spectra of the pyrite are similar to that of the ore – bearing porphyry, which indicates there is the same source. The ratio of Co/Ni with 0.46 ~ 11.65 suggests that the pyrite has characteristics of hydrothermal – originated pyrite. The ratio of ranging from 29.4 to 35.0 is close to the value 28 of Y/Ho within the chondrite, similar to the ore – bearing porphyry, which reveals that the ore – forming fluid is derived from the ore – bearing porphyry. The geochemical characteristics of trace elements and REE of the pyrites from the Xilekuduke Cu – Mo deposit show that the pyrites from different types of rocks in the ore – district are the product of the same magma hydrothermal system, and the ore – forming fluid is originated from the ore – bearing porphyry magma. The study result provides further the evidence that the genesis of the Xilekuduke Cu – Mo deposit is the porphyry type deposit.

Key words: Xinjiang; Xilekuduke; trace element; REE; pyrite; geochemistry